

Funktionalisierte Thiophenoligomere zur elektrochemischen Synthese intrinsisch leitfähiger Polymere und deren Integration in Sensor-Arrays

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grads eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von
Mike Zöllner
aus Nordenham

Funktionalisierte Thiophenoligomere zur elektrochemischen Synthese intrinsisch leitfähiger Polymere und deren Integration in Sensor-Arrays

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grads eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von
Mike Zöllner
aus Nordenham

1. Referent: Privatdozent Dr. Ullrich Jahn
2. Referent: Professor Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky
eingereicht am: 19.08.2009
mündliche Prüfung (Disputation) am: 23.10.2009

Druckjahr 2010

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der *Fakultät für Lebenswissenschaften*, vertreten durch die Mentoren der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

M. J. Zöllner, J. S. Frähmcke, M. Elstner, U. Jahn, P. G. Jones, E. Becker, W. Kowalsky, H.-H. Johannes, **2010**, *211*, 359-371: A New Synthetic Approach to Thiophene-Nickel(II)porphyrin Hybrid Molecules and Their Electrochemical and Computational Investigation.

M. J. Zöllner, U. Jahn, E. Becker, W. Kowalsky, H.-H. Johannes, *Chem. Commun.*, **2009**, 565-567: Simplified Methods for the Functionalisation of 3-Hexoxythiophenes at 5-Position and Further Reactions to Alkynyl and Vinyl Derivatives.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01. März 2006 bis zum 17. August 2009 am LABOR FÜR ELEKTROOPTIK des INSTITUTS FÜR HOCHFREQUENZTECHNIK der TECHNISCHE UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG in der Arbeitsgruppe APPLIED ORGANIC MATERIALS unter der Leitung von Dr. HANS-HERMANN JOHANNES angefertigt. Sie stand dabei unter fachlicher Anleitung von Priv.-Doz. Dr. ULLRICH JAHN, INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY - ACADEMY OF SCIENCES OF THE CZECH REPUBLIC, PRAG und Prof. Dr.-Ing. WOLFGANG KOWALSKY, INSTITUT FÜR HOCHFREQUENZTECHNIK, TECHNISCHE UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG.

Danksagung

Dreieinhalb Jahre Doktorarbeit vergehen wohl selten, ohne dass man auf Personen trifft, die maßgeblichen Einfluss auf den Gang der Dinge genommen haben.

Diesen Personen möchte ich danken.

An erster Stelle danke ich Hans-Hermann Johannes, der nicht nur für die interessante Themenstellung und umfassende Betreuung verantwortlich war, sondern sich auch stets für die Einrichtung bester Arbeitsbedingungen einsetzte. Ulli Jahn möchte ich für die vielen fachlichen Diskussionen, die Hilfe bei der Anfertigung wissenschaftlicher Veröffentlichungen und die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis danken. Es soll auch Wolfgang Kowalsky nicht unerwähnt bleiben, denn ohne ihn stände die Infrastruktur am IHF sicherlich nicht so zur Verfügung wie sie es tut. Hierfür und für die Übernahme des Coreferats spreche ich meinen Dank aus.

Natürlich gab es auch einige Kollegen, die einen hohen Anteil am Gelingen meiner Arbeit hatten. Eike Becker sorgte nicht nur für die stete Versorgung mit Interdigitalelektroden, sondern war auch für den Aufbau des Sensormessplatzes verantwortlich. Jan Frähmcke aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Markus Elstner führte Computerberechnungen an Molekülen durch, die wir letztendlich gemeinsam veröffentlicht haben. Es waren aber auch Justyna Rodziewicz, Josefine Ohnesorge, Janin Schlösser, Matthias Böttger, Steffen Schaumburg, Michael Szmatała, Thomas Glöge, Sajjad Warraich und Björn Raimer, die zu dem Personenkreis gehörten, welcher mich in meiner Arbeit unterstützte. Vergessen werden sollen auch nicht die Kollegen des LEO, von denen ich immer genügend Rückmeldungen zu Problemen bekommen habe und mit denen man stets ein angenehmes Arbeitsklima schaffen konnte. Marc Debeaux gebührt dabei für seine stets hilfsbereite Art besondere Erwähnung. Nicht zuletzt möchte ich auch den analytischen Abteilungen der Chemie- und Pharmazieinstitute, dem ZLChem und dem IOCB in Prag danken.

Meiner Familie, meiner Freundin und meinen Freunden danke ich ganz besonders für den Rückhalt und die Unterstützung im Privaten.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	THEORETISCHER TEIL.....	2
2.1	Intrinsisch leitfähige Polythiophene	2
2.2	Funktionalisierte Polythiophene	5
3	AUFGABENSTELLUNG	11
4	SYNTHESEN	13
4.1	Synthese hexoxy-, hexyl- und phenylfunktionalisierter Terthiophene.....	13
4.2	Synthese linear vinylen-, ethinyl- und 1,4-phenylenfunktionalisierter Thiophene.....	15
4.3	Synthese lateral (4-Hexoxythien-2-yl)vinylen und (4-Triphenylamin)vinylenfunktionalisierter Terthiophene.....	19
4.4	Synthese funktionalisierter Terthiophene mit lateral angebundenem Metalloporphyrin	20
4.5	Synthese funktionalisierter Oligo(3-hexoxythiophene) mit linear angebundenem Metalloporphyrin	25
4.6	Synthesediskussion	30
5	ANALYTISCHE ERGEBNISSE	38
5.1	Cyclovoltammetrie	38
5.2	Absorptionsspektroskopie	48
5.3	Molecular Modelling	54
5.4	Diskussion der analytischen Daten	58
6	ÜBERFÜHRUNG INS BAUTEIL	69
6.1	Abscheidung leitfähiger Polymere auf einer Interdigitalelektrode.....	69
6.2	Beurteilung der Gassensitivität von Poly14, Poly52 und Poly56.....	71
6.3	Aufbau eines Sensor-Arrays aus Poly14 und Poly52	72
6.4	Aufbau einer vollständig organischen Sensoreinheit	73
6.5	Bewertung der Prozessierung und der sensorischen Eigenschaften	75
7	ZUSAMMENFASSUNG.....	77

8	EXPERIMENTELLER TEIL	80
8.1	Arbeitsmittel und allgemeine Angaben	80
8.1.1	Trocknen der Arbeitsmittel und Geräte	80
8.1.2	Chromatographie.....	80
8.1.3	Analytische Methoden	80
8.1.4	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)	82
8.1.4.1	Kristallisieren aus CH ₂ Cl ₂ /MeOH.....	82
8.1.4.2	Filtration durch SiO ₂	82
8.1.4.3	SUZUKI-Kupplungen (AAV 1).....	82
8.1.4.4	STILLE-Kupplungen (AAV 2).....	82
8.1.4.5	HORNER-EMMONS-Reaktionen (AAV 3).....	83
8.1.4.6	Metallinsertionen (AAV 4).....	83
8.1.5	Synthesevorschriften.....	84
8.1.5.1	3,4''-Bis(hexoxy)-3',4'-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophen (14)	84
8.1.5.2	4,4''-Bis(hexoxy)-3'-phenyl-2,2':5',2''-terthiophen (15).....	85
8.1.5.3	2,5-Bis[3,4-(ethyldioxy)thien-2-yl]-3,4-dihexylthiophen (16)	86
8.1.5.4	2,5-Bis[3,4-(ethyldioxy)thien-2-yl]-3-phenylthiophen (17)	87
8.1.5.5	4-Hexoxy-2-iodthiophen (18).....	88
8.1.5.6	2-Formyl-4-hexoxythiophen (20):.....	90
8.1.5.7	4-Hexoxy-2-vinylthiophen (21):.....	91
8.1.5.8	(<i>E</i>)-1,2-Bis[4-(hexoxy)thiophen-2-yl]ethen (22):.....	92
8.1.5.9	4-Hexoxy-2-(trimethylsilylethynyl)thiophen (23).....	93
8.1.5.10	2-Ethynyl-4-(hexoxy)thiophen (24):	95
8.1.5.11	1,2-Bis[4-(hexoxy)thiophen-2-yl]ethin (25).....	96
8.1.5.12	1,4-Bis[4-(hexoxy)thiophen-2-yl]benzol (27)	97
8.1.5.13	(<i>E/Z</i>)-1,2-Bis(thien-2-yl)ethen (31).....	98
8.1.5.14	(<i>E</i>)-1,2-Bis(5-bromthien-2-yl)ethen (32).....	99
8.1.5.15	(<i>E</i>)-1,2-Bis[4'-hexoxy-5:2'-bithiophen-2-yl]ethen (33).....	100
8.1.5.16	(<i>E</i>)-1,2-Bis[3',4'-ethyldioxy-5:2'-bithiophen-2-yl]ethen (34).....	101
8.1.5.17	(<i>E</i>)-2,5-Dibrom-3-[2-(4-(hexoxy)thiophen-2-yl)vinyl]thiophen (39).....	102
8.1.5.18	(<i>E</i>)-2-[2-(4,4'-Bis(hexoxy)-2,2':5',2''terthiophen-3'-yl)vinyl]-4-hexoxythiophen (40).....	103
8.1.5.19	(<i>E</i>)-4-[2-(2,5-dibromthiophen-3-yl)vinyl]- <i>N,N</i> -diphenylanilin (42).....	104
8.1.5.20	(<i>E</i>)-4-[2-(4,4'-Bis(hexoxy)-2,2':5',2''terthiophen-3'-yl)vinyl]- <i>N,N</i> -diphenylanilin (43).....	106
8.1.5.21	(<i>E</i>)-2-[(2,5-Bis(3,4-(ethyldioxy)thien-2-yl)thiophen-3-yl)vinyl]- <i>N,N</i> -diphenylanilin (44)	107
8.1.5.22	10-[2-(2,5-Dibromthien-3-yl)vinyl]-5,15-diphenylporphyrinato-nickel(II) (51).....	109
8.1.5.23	10-[2-(3,4''-Bis(hexoxy)-2,2':5',2''-terthiophen-3'-yl)vinyl]-5,15-diphenylporphyrinato-nickel(II) (52)	110

8.1.5.24	10-[2-(3,4''-Bis(hexoxy)-2,2':5',2''-terthiophen-3'-yl)vinyl]-5,15-diphenylporphyrinato-kupfer(II) (56).....	113
8.1.5.25	10-[2-(2,5-Dibromthien-3-yl)vinyl]-5,15-diphenylporphyrinato-zink(II) (60)	114
8.1.5.26	10-[2-(3,4''-Bis(hexoxy)-2,2':5',2''-terthiophen-3'-yl)vinyl]-5,15-diphenylporphyrinato-zink(II) (61)	115
8.1.5.27	10-[2-(2,5-Dibromthien-3-yl)vinyl]-5,15-diphenylporphyrin (62).....	117
8.1.5.28	10-[2-(3,4''-Bis(hexoxy)-2,2':5',2''-terthiophen-3'-yl)vinyl]-5,15-diphenylporphyrin (63)	118
8.1.5.29	10-[2-(3,4''-Bis(hexoxy)-2,2':5',2''-terthiophen-3'-yl)vinyl]-5,15-diphenylporphyrinato-cobalt(II) (64)	120
8.1.5.30	5,15-Bis[4-(hexoxy)thien-2-yl]-10,20-diphenylporphyrin (66).....	121
8.1.5.31	5,15-Bis[2-brom-3-(hexoxy)thien-5-yl]-10,20-diphenylporphyrin (67).....	123
8.1.5.32	5,15-Bis[3,4'-bis(hexoxy)-2,2'-bithiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrin (68).....	124
8.1.5.33	5,15-Bis[3,3'-bis(hexoxy)-2'-brom-2,5'-bithiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrin (69)	126
8.1.5.34	5,15-Bis[3,3',4''-tris(hexoxy)-2,5':2',2''-terthiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrin (70)	128
8.1.5.35	5,15-Bis[4-(hexoxy)thien-2-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-nickel(II) (71)	130
8.1.5.36	5,15-Bis[4-(hexoxy)thien-2-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-kupfer(II) (72).....	131
8.1.5.37	5,15-Bis[4-(hexoxy)thien-2-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-zink(II) (73)	132
8.1.5.38	5,15-Bis[4-(hexoxy)thien-2-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-cobalt(II) (74)	134
8.1.5.39	5,15-Bis[3,4'-bis(hexoxy)-2,2'-bithiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-nickel(II) (75).....	135
8.1.5.40	5,15-Bis[3,4'-bis(hexoxy)-2,2'-bithiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-kupfer(II) (76)	136
8.1.5.41	5,15-Bis[3,4'-bis(hexoxy)-2,2'-bithiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-zink(II) (77)	138
8.1.5.42	5,15-Bis[3,4'-bis(hexoxy)-2,2'-bithiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-cobalt(II) (78).....	139
8.1.5.43	5,15-Bis[3,3',4''-tris(hexoxy)-2,5':2',2''-terthiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-nickel(II) (79)	141
8.1.5.44	5,15-Bis[3,3',4''-tris(hexoxy)-2,5':2',2''-terthiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-kupfer(II) (80).....	143
8.1.5.45	5,15-Bis[3,3',4''-tris(hexoxy)-2,5':2',2''-terthiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-zink(II) (81)	144
8.1.5.46	5,15-Bis[3,3',4''-tris(hexoxy)-2,5':2',2''-terthiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-cobalt(II) (82)	146
8.1.5.47	5,15-Bis[4-(hexoxy)thien-2-ylethynyl]-10,20-diphenylporphyrinato-nickel(II) (84)	147

9 LITERATURVERZEICHNIS.....149

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen:

Abb.	Ab bildung
ACN	Ac etonitril
Äquiv.	Ä quivalente
Ausb.	Aus beute
ber.	b erechnet
best.	b estimmt
BPO	Di benzoyl p eroxid
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> - B utyl l ithium
CV	C yclovolt a mmetrie
d	d ies – Tage
dba	Di benzyliden a ceton
DC	D ünnschicht c hromatographie
DDQ	2,3- D ichloro-5,6- d icyano-benzo q uinone
DFT	D ichtefunktional t heorie
DMA	<i>N,N</i> - D imethyl a cetamid
DME	Di methoxy e than
DMF	<i>N,N</i> - D imethyl f ormamid
dppp	1,3-Bis(d iphenyl p hosphino) p ropan
<i>et al.</i>	et a ltera - und andere
EDOT	3,4- E thylendioxy t hiophen
Fa.	F irma
Fc/Fc ⁺	F errocen/ F errocenium Redoxpaar
GC-MS	G aschromatograph- M assenspektrometer
Gl.	G leichung
gef.	g efunden
h	h ora – Stunden
HOMO	H ighest O ccupied M olecular O rbital
HPLC	H igh P erformance L iquid C hromatography
k. A.	k eine A ngabe
LDA	L ithium d iisopropyl a mid

Lit.	L iteratur
min	M inuten
MS	M assenspektrometrie
n. E.	n ormierte E inheiten
NBS	N - B romsuccinimid
NIS	N - I odsuccinimid
P3HT	P oly(3 -hexylthiophen)
PEDOT	P oly[3,4-(ethylen d ioxy)thiophen]
Raumtemp.	R aum t emperatur
RSA	R öntgenstrukturanalyse
Σ_n	Gesamtausbeute Σ über n Stufen bezüglich der Unterschusskomponente
TFA	T rifluoro a cetic acid - Trifluoressigsäure
THF	T etra h ydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> - T etra m ethylethylendi a min
verunr.	ver un r einigt
wäss.	w ässrige

Physikalische Größen:

A	Absorption (auf 1 normiert)
$c \text{ [M]} = \text{[mol/L]}$	Konzentration [molar] = [Mol / Liter]
$\delta \text{ [ppm]}$	chemische Verschiebung [parts per million]
$\varepsilon \text{ [L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$	molarer Extinktionskoeffizient [Liter / Mol Zentimeter]
$E \text{ [eV]}$	Energie [Elektronenvolt]
$E \text{ [V]}$	Potential [Volt]
$I \text{ [A]}$	elektrischer Strom [Ampere]
$J \text{ [Hz]}$	Kopplungskonstante [Hertz]
$\lambda \text{ [nm]}$	Wellenlänge [Nanometer]
$n \text{ [mol]}$	Stoffmenge [Mol]
$\tilde{\nu} \text{ [cm}^{-1}]$	Wellenzahl [reziproke Zentimeter]
$R \text{ [}\Omega\text{]}$	elektrischer Widerstand [Ohm]
$\sigma \text{ [S/cm]}$	elektrische Leitfähigkeit [Siemens pro Zentimeter]
$t \text{ [s]}$	Zeit [Sekunde]
$U \text{ [V]}$	elektrische Spannung [Volt]

1 Einleitung

Die Entwicklung und industrielle Fertigung elektronischer Bauteile nahm seit Mitte des 20. Jahrhunderts mit verbessertem Verständnis elektrischer Schaltkreise und der Möglichkeit der Miniaturisierung einen rasanten Verlauf. Vor allem Deutschland behauptet sich nun am Anfang des 21. Jahrhunderts an weltweit dritter Stelle der Elektrogüter exportierenden Staaten.^[1] In der Bundesrepublik selbst ist die Elektroindustrie sogar der zweitgrößte Industriezweig. Aufgrund der großen Anzahl an Wettbewerbern sehen sich die Hersteller jedoch einem großen Entwicklungsdruck ausgesetzt, der zudem durch den steigenden Kostendruck auf Seiten der Materialien und Rohstoffe verstärkt wird.^[2] Um dennoch im globalen Wettbewerb mithalten zu können, gewinnt die Entwicklung innovativer Produkte mit alternativen, preisgünstigen Materialien und Fertigungstechniken zukünftig immer mehr an Gewicht.

Einen Schritt zur Begegnung zukünftiger Herausforderungen geht dabei die Verwendung elektrisch leitfähiger organischer Materialien, die in elektronische Systeme implementiert werden. Sie besitzen neben substituierendem Charakter - anorganische Materialien werden gegen günstigere organische ersetzt - auch die Möglichkeit, völlig neue Eigenschaften wie z.B. Transparenz oder mechanische Flexibilität zu erzeugen. Die Anwendung solcher organischer Funktionsmaterialien hat bereits heute vereinzelt die Schwelle zur Integration in Industrieprodukte überschritten und findet sich in vielen Marktstudien oder sogar marktreifen Produkten wieder.^[3] Schwerpunkte liegen vor allem im Bereich der organischen Feldeffekttransistoren (OFETs), Funketiketten (RFID tags), Batterien, Photovoltaik, Sensorik sowie Beleuchtungs- und Displaytechnik mit organischen Leuchtdioden (OLEDs).

Die bedeutendste Materialklasse der in Elektroniken verwendbaren organischen Materialien stellt die der elektrisch leitfähigen Polymere dar. Seit ihrer Entdeckung 1977 durch HEEGER, SHIRAKAWA und MACDIARMID (Nobelpreis 2000) wurden weltweit Anstrengungen unternommen, diese Systeme theoretisch zu verstehen, um sie dann zielgerichtet für maßgeschneiderte Funktionswerkstoffe zu modifizieren.^[4-11] Dabei nehmen Polythiophene aufgrund ihrer diversifizierten Chemie eine besondere Rolle ein. Durch das resultierende breite Anwendungsspektrum sind sie vielversprechender Gegenstand aktueller Forschung.^[12-17] Zudem gehören sie mittlerweile zu den ersten im Kilogrammmaßstab kommerziell erhältlichen leitfähigen Polymeren, z.B. PEDOT (CLEVIOS, Fa. H.C. STARCK) oder P3HT (SEPIOLID P, Fa. BASF).

2 Theoretischer Teil

2.1 Intrinsisch leitfähige Polythiophene

In den letzten dreißig Jahren wurde eine Vielzahl organischer Leitstrukturen hinsichtlich ihrer Eignung als leitfähige Polymere untersucht. Dabei stehen aromatische Systeme auf Basis von Benzol, Anilin, Pyrrol und vor allem auch Thiophen im Fokus der Interessen.^[18] Durch chemische Modifikationen ist es mittlerweile möglich, ihre Leitfähigkeit über weite Bereiche durchzustimmen (Abb. 1).

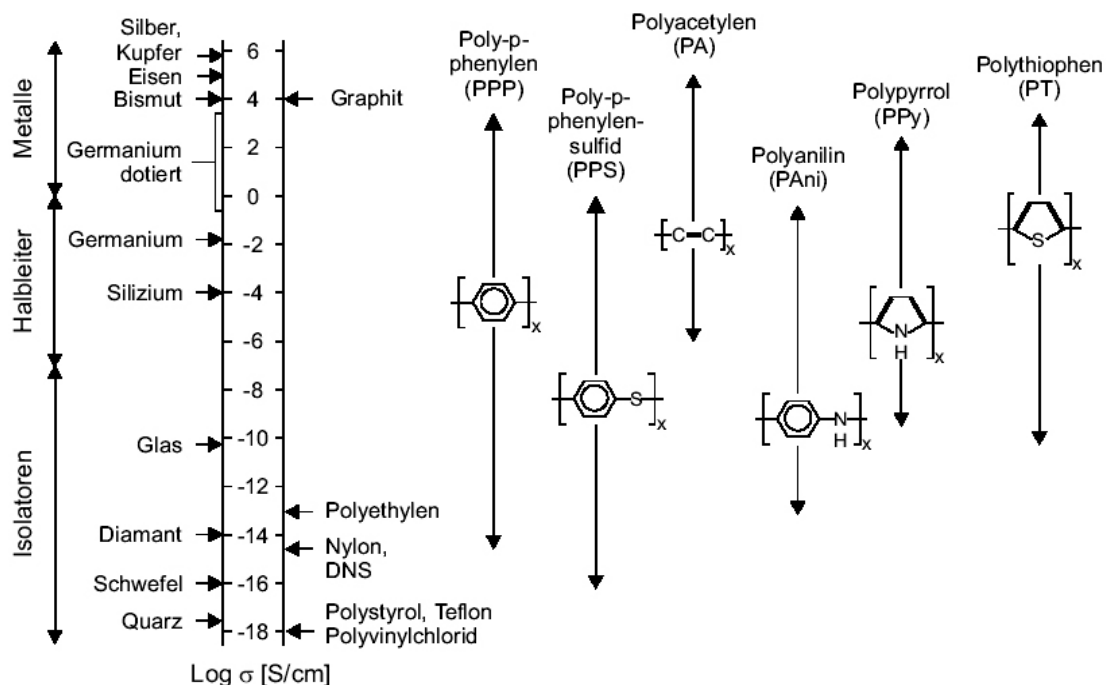


Abb. 1: Leitfähigkeitsbereiche einiger intrinsisch leitfähiger Polymere.

Intrinsisch leitfähige Polymere zeichnen sich durch ein ausgedehntes, konjugiertes π -System aus, welches mit Hilfe eines Dotanden (p- oder n-Dotand) elektronisch verändert wurde.^[7,8,12,19,20-22] Diese Modifizierung, welche formell auch als Oxidation, bzw. Reduktion angesehen werden kann, hebt die lokale Ordnung der alternierenden Einfach- und Doppelbindungen (PEIERLS-VERZERRUNG) auf und führt zu delokalisierten Ladungsträgern. Im Fall offenkettiger, nicht aromatischer Strukturen spricht man aufgrund der entarteten Grundzustände von Solitonen, bei aromatischen Systemen mit ihren nicht entarteten Grundzuständen hingegen von Polaronen (Abb. 2). Bipolaronen stellen eine nicht radikalische Ladungsträgerform in hochdotierten Polymeren dar.

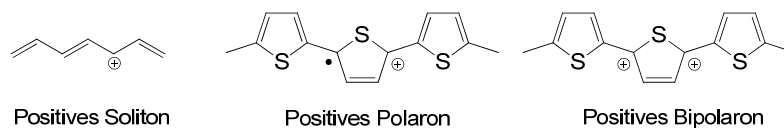


Abb. 2: Ladungsträger in p-dotierten, elektrisch leitfähigen Polymeren.

Die im neutralen Polymer zunächst vorliegende Halbleiterstruktur aus Valenzband und Leitungsband wird im Dotierungsprozess durch nicht bindende Zustände in der Bandlücke (*Midgap*-Zustände) erweitert (Abb. 3).^[19,20,23] Der Ladungstransport und somit die Leitfähigkeit erfolgt als Hoppingprozess über die *Midgap*-Niveaus, kann aber im hochdotierten Fall und der Ausbildung von Bandlücken schließenden *Midgap*-Bändern auch durchaus metallischen Charakter einnehmen. Da Polythiophene elektronenreich sind und hauptsächlich p-dotiert vorliegen, werden sie auch als Lochtransporter bezeichnet. Neben den elektronischen Verhältnissen in den Polymersträngen spielt auch deren Orientierung zueinander für den Ladungstransfer eine Rolle.^[24,25]

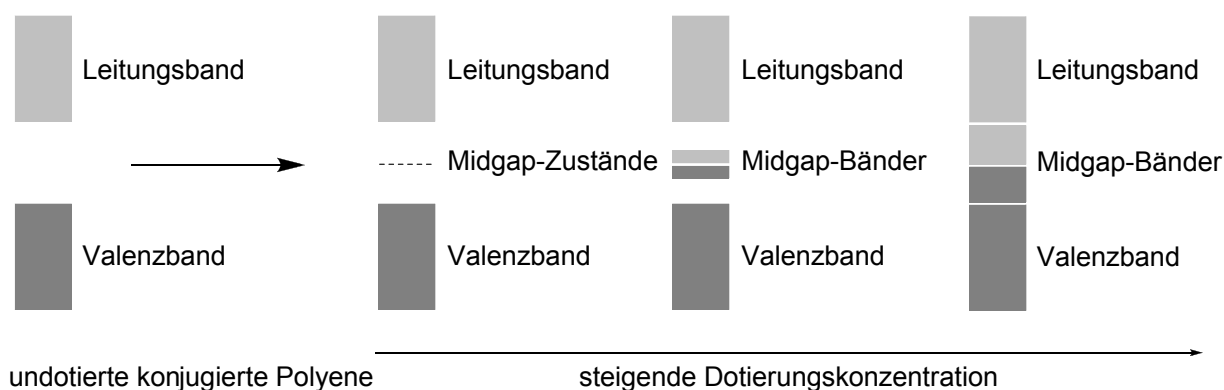


Abb. 3: Veränderung der Bandstruktur mit zunehmender Dotierung.

Für die Herstellung leitfähiger Polythiophene wurde eine Vielzahl an Methoden entwickelt. Chemisch oxidative Synthesen über Metallsalze (Fe(III), Cu(II)) machen p-dotierte Systeme zugänglich, Übergangsmetall katalysierte Kreuzkupplungsmethoden hingegen undotierte Polymere.^[12,26] Der Elektropolymerisation als alternativer elektrochemischer Methode kommt besondere Bedeutung zu, denn nur mit ihr ist es möglich, Polythiophen ortsselektiv abzuscheiden und so die Verarbeitungsschwierigkeiten der oftmals schwer löslichen Materialien zu umgehen.^[12,13,27-32] Basis dieses Prozesses ist eine elektrochemische Zelle, bestehend aus Anode, Kathode und Referenzelektrode, in deren Kammer sich eine Lösung

aus Thiophenmonomer und Leitsalz befindet. Nach Anlegen einer Spannung, die das Oxidationspotential des Monomers übersteigt, initiiert die Ausbildung des Monomer-Radikalkations (p-Dotierung) eine Dimerisierungs/Oxidations-Kaskade.^[13,33-36] Am dessen Ende scheidet sich das p-dotierte Polymer aufgrund seiner geringen Löslichkeit an der Anode ab. Als Dotand fungiert dabei das Anion A^- des Leitsalzes (Abb. 4).

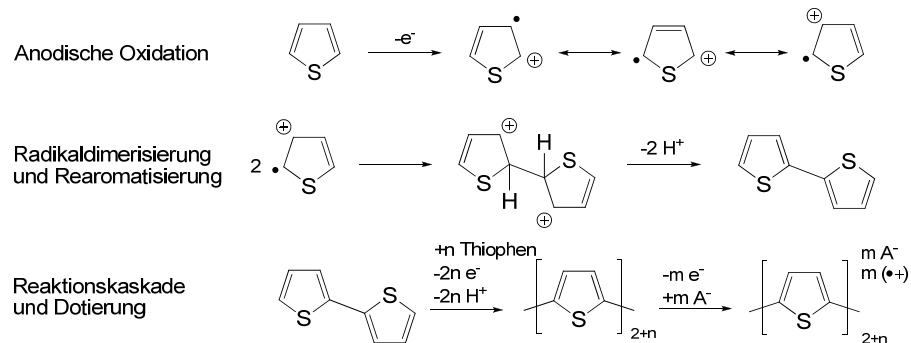


Abb. 4: Prozess der anodischen Elektropolymerisation am Beispiel des Thiophens.

Das Fortschreiten der Elektropolymerisation und das Polymerwachstum lassen sich mit Hilfe der Cyclovoltammetrie (CV) untersuchen.^[35-38] Auch hierbei handelt es sich um eine elektrochemische Zelle, bei der der elektrische Strom während des Anlegens einer Dreiecksspannung aufgezeichnet wird (Abb. 5 links).

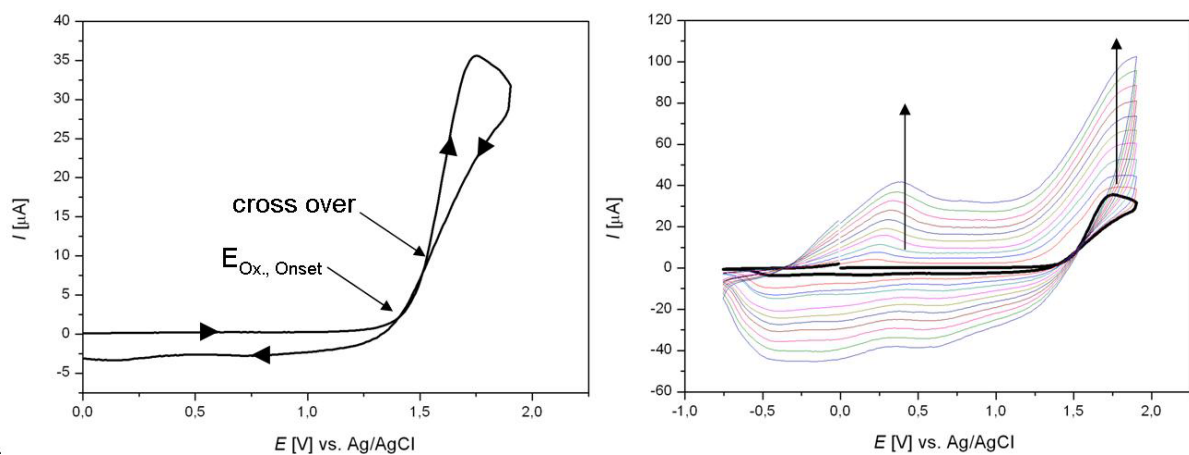


Abb. 5: CV-Kurven des EDOTs: Erster Oxidationspeak (links); Multisweep-Experiment (rechts).

Aus der resultierenden Kurve zeigt sich aus dem ersten oxidativen Peakonset $E_{Ox., Onset}$ das Oxidationspotential des Monomers. Ein Überschneiden der Cyclovoltammetriekurven im Potentialrücklauf (*cross over*) signalisiert in speziellen Fällen besonders reiner

Elektrodenoberflächen und Umkehrpotentialen nahe des Maximums das Abscheiden eines Feststoffs auf der Elektrode.^[39] Bei Bezug des ersten Oxidationspeakonsets $E_{\text{Ox.,Onset}}$ auf eine externe Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) Referenz lässt sich zudem die energetische Lage des Monomer-HOMOs nach DAUB *et al.* errechnen (Gl. 1).^[40]

$$\text{HOMO (eV)} = -E_{\text{Ox.,Onset}} - 4.80 \text{ eV}$$

Gl. 1

Im Multisweep-Experiment, dem vielfachen Durchlaufen der Dreiecksspannung, stellt das Anwachsen der Peakströme einen direkten Effekt des Polymerwachstums dar und kann als Maß für die Wachstumsrate herangezogen werden (Abb. 5 rechts).^[35,36,39] Als *Polythiophen Paradoxon* bezeichnet man dabei den Fall, in dem durch das für das Monomer notwendige Oxidationspotential das konjugierte π -System des Polymers oxidativ zerstört wird (Überoxidation).^[41,42] In der Cyclovoltammetrie äußert sich dieser Fall in einem Zusammenbruch des Peakstromwachstums.

2.2 Funktionalisierte Polythiophene

Durch Funktionalisierungen der α - und β -Positionen des Thiophens lassen sich die Polymereigenschaften vielfältig beeinflussen. Soll die Polymerisation elektrochemisch durchgeführt werden, so darf die Funktionalisierung allerdings nicht in α -Stellung erfolgen, da diese für den Polymerisationsfortgang zugänglich sein muss (vgl. Abb. 4). Eine Substitution der β -Position bietet zudem den Vorteil, dass α - β' - oder β - β' -Fehlknüpfungen während des Polymerisationsprozesses vermindert, bzw. ausgeschlossen werden und eine hohe Konjugationslänge über den kompletten Polymerstrang erhalten bleibt.^[13,35,36] Mono- β -funktionalisierte Thiophensysteme lassen sich den drei Knüpfungsmodi *Kopf-Kopf*, *Schwanz-Schwanz* und *Kopf-Schwanz* zuordnen (Abb. 6). Hier ist die Ausbildung möglichst regioregularer Polymere aufgrund ihrer vorteilhaften elektrooptischen Eigenschaften anzustreben.^[43-45]

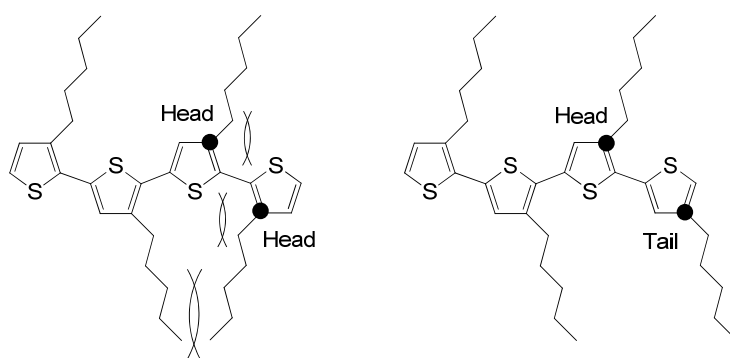


Abb. 6: Erhöhte Regioregularität und verminderte sterische Repulsion bei *Kopf-Schwanz* Kupplungsmustern.

Alkyl- und Alkoxygruppen gehören zu den am besten untersuchten Substituenten am Polythiophen.^[12] So steigern verzweigte und unverzweigte Alkylgruppen nicht nur die Löslichkeit der Polymere, sondern fördern durch VAN DER WAALS-Kräfte die intermolekulare Ausrichtung der Polymerketten.^[46-48] Die Ausbildung kristalliner Domänen führt zu erheblichen Leitfähigkeitssteigerungen. Alkoxyfunktionen in β -Stellung erhöhen aufgrund des +M-Effekts die Elektronendichte in der α -Position des Thiophenmonomers.^[49-52] Dies hat nicht nur eine Reduzierung des Oxidationspotentials sondern auch die Stabilisierung der Ladungsträger im p-dotierten Polymer zur Folge. Des Weiteren wird eine Planarisierung des Polymergerüsts durch attraktive O-S-Wechselwirkungen diskutiert.^[53,54]

Neben gesättigten Gruppen stoßen auch ungesättigte Funktionen auf großes Interesse (Abb. 7). Die Einführung α - α' verknüpfender Vinylengruppen in die Polymerkette bewirkt eine Erweiterung des konjugierten π -Systems.^[23,28,55-61] Poly(thienylvinylene) können dabei als Hybrid aus Polyacetylenen und Polythiophenen angesehen werden und besitzen aufgrund der sterischen Entlastung zwischen den Thiopheneinheiten nicht nur erhöhte Planarität sondern auch eine verbesserte effektive Konjugationslänge.^[62] Gegenüber unmodifizierten Polythiophenen resultieren so Polymere mit verminderten Bandlücken und erhöhten Leitfähigkeiten. Vinylsubstitution kann dabei auch in β -Position erfolgen, so dass kreuzkonjugativ angeknüpfte Seitenketten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Polymers nehmen können.^[63-69] Da sie gute Löslichkeiten in organischen Lösemitteln besitzen und bedingt durch die kleinen Bandlücken breite Absorptionsbanden aufweisen, erscheint ihr Einsatz vor allem in photovoltaischen Systemen interessant. Eine Substitution von Vinyl- durch Ethinyl-Brücken versteift und planarisiert den polymeren Konjugationsstrang noch weiter.^[70-76] Ethinylensysteme werden daher auch als molekulare Drähte zur elektrochemischen Kommunikation zweier Moleküle eingesetzt.

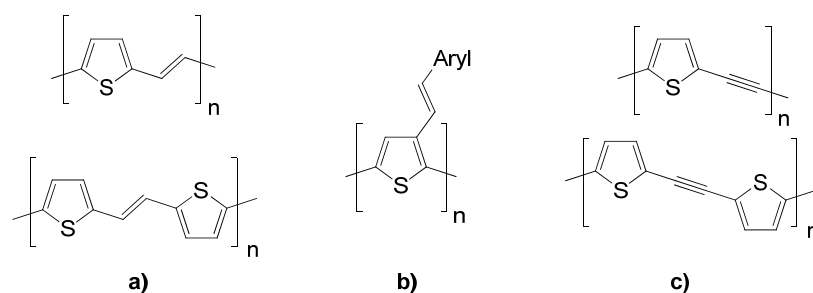


Abb. 7: Polythiophensysteme mit ungesättigten Funktionalitäten: a) α - α' -Vinylknüpfung b) β -geknüpfte Vinylseitenkette c) α - α' -Ethynylknüpfung

Über unterschiedliche Kettenmuster hinaus ist auch die Modifizierung leitfähiger Polymere mit komplexeren Gruppen bekannt. Ziel ist es, die elektrischen und mechanischen Vorteile leitfähiger Polymere mit den koordinativen, redoxchemischen oder auch elektrooptischen Eigenschaften der angebunden Funktionseinheit zu kombinieren.^[28,77,78] Dabei stehen vor allem Kronenether, Salene, Ferrocene und Fullerene im wissenschaftlichen Interesse (Abb. 8). Von solchen Hybridmaterialien verspricht man sich fortschrittlichere Photovoltaik- und Sensorsysteme.

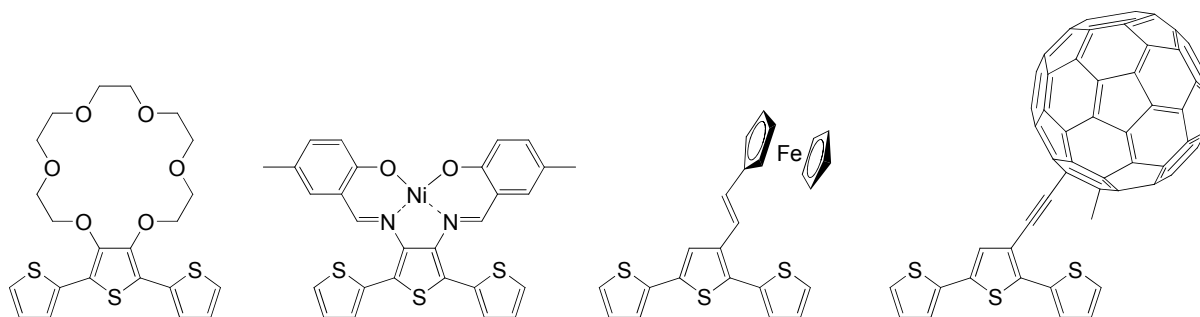


Abb. 8: Beispiele elektropolymerisierbarer Hybridmonomere auf Terthiophenbasis.

Vor allem sind aber auch Porphyrin funktionalisierte Thiophene Gegenstand der Forschung. Hierfür wurde eine Vielzahl an Konnektivitätsmodi entwickelt, um Thiopheneinheiten für Elektropolymerisations- und Cyclovoltammetrieversuche anzuknüpfen. Dabei unterscheidet man nach COLLIS *et al.* und WOLF bis zu fünf Typen polymerer Thiophen/Porphyrin-Hybrid Strukturen, die sich generell in zwei Klassen einteilen lassen: lateral und linear in den Polymerstrang eingebundene Porphyrine (Abb. 9).^[78,79] Einer weiteren Verknüpfungsmethode, der kernzentrierten nach SHIMIDZU *et al.*, fällt allgemein weniger Bedeutung zu.^[80-83]

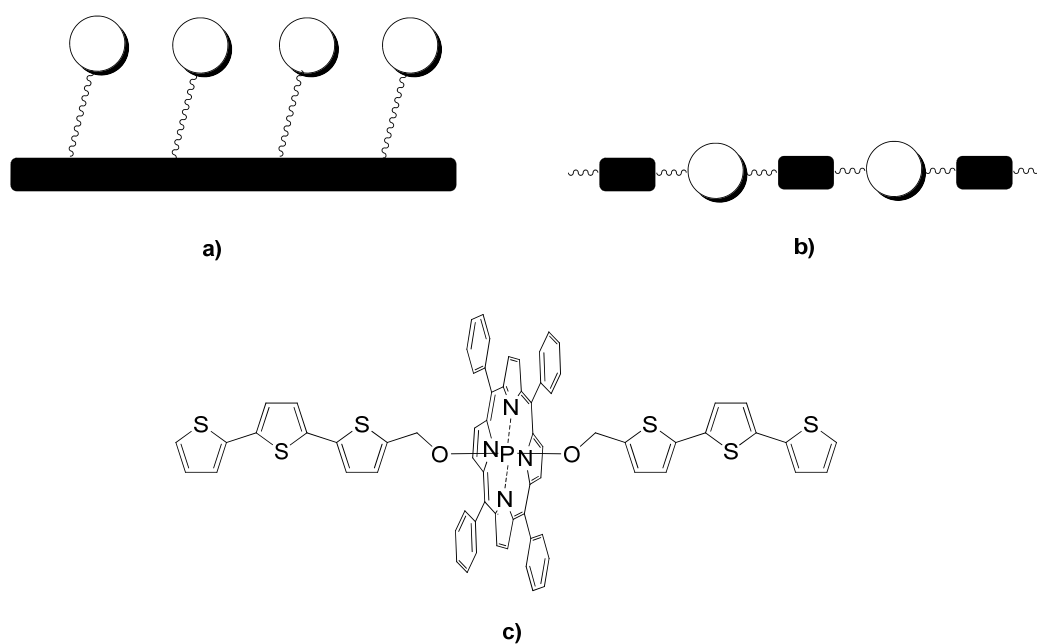


Abb. 9: Knüpfungsmodi für Thiophen/Porphyrin-Hybridstrukturen: a) lateral b) linear c) kernzentriert.

Beispiele für die Elektropolymerisation lateraler Thiophen/Porphyrin-Hybridmonomere finden sich bei COLLIS *et al.* (Abb. 10 a) und b)).^[79,84,85] Die prinzipielle Eignung der generierten Filme für photovoltaische Anwendungen wurde nachgewiesen. BÄUERLE *et al.* und BALLARIN *et al.* bedienten sich gesättigter Seitenketten, wie am Typ c) in Abb. 10 gezeigt.^[86-89] BÄUERLE *et al.* konnten zudem nachweisen, dass die aus diesem Typ Hybridmonomer generierten Polymerfilme als Sensoren einsetzbar sind.

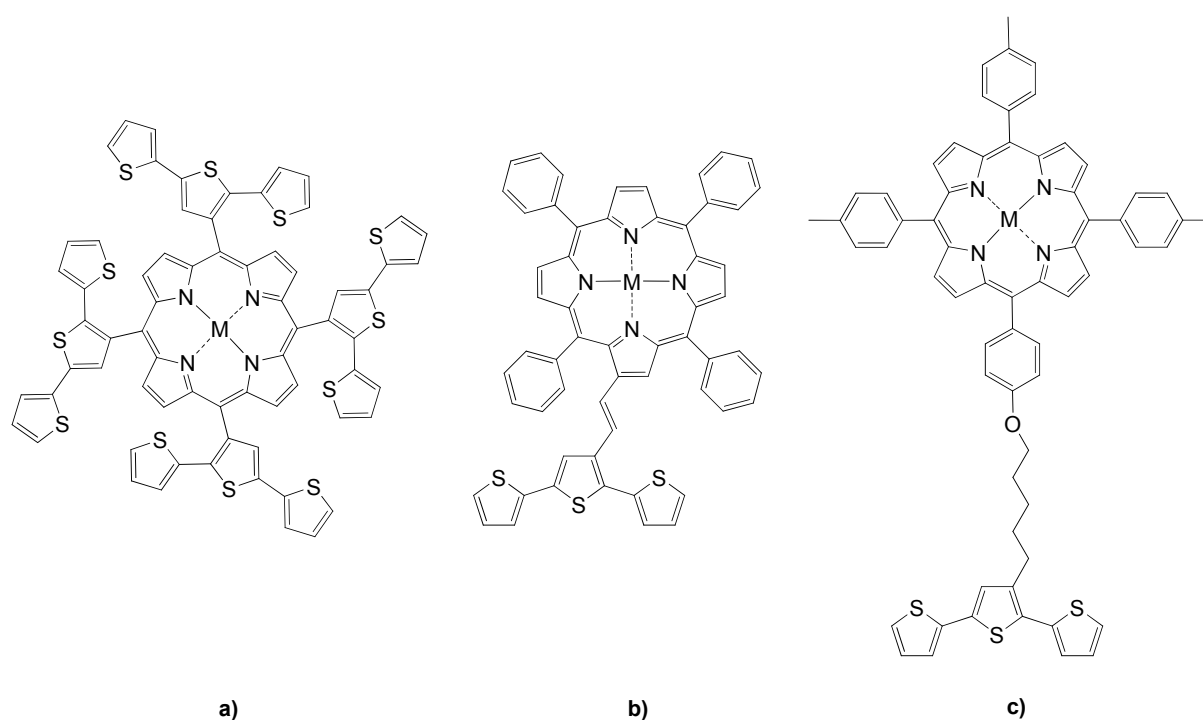


Abb. 10: Beispiele für elektropolymerisierbare Thiophen/Porphyrin-Hybridstrukturen des lateralen Typs (M = Metall).

Linear gebundene, elektropolymerisierbare Thiophen/Porphyrin-Hybride wurden ebenfalls von COLLIS *et al.* beschrieben (Abb. 11 a)).^[79,85] SHIMIDZU *et al.* betonen die Ausbildung zweidimensionaler Polymernetzwerke.^[80-83] Des weiteren werden auch eindimensionale Ketten aus 5,15-Dithienylporphyrin-Monomeren untersucht (Abb. 11 b)).^[90]

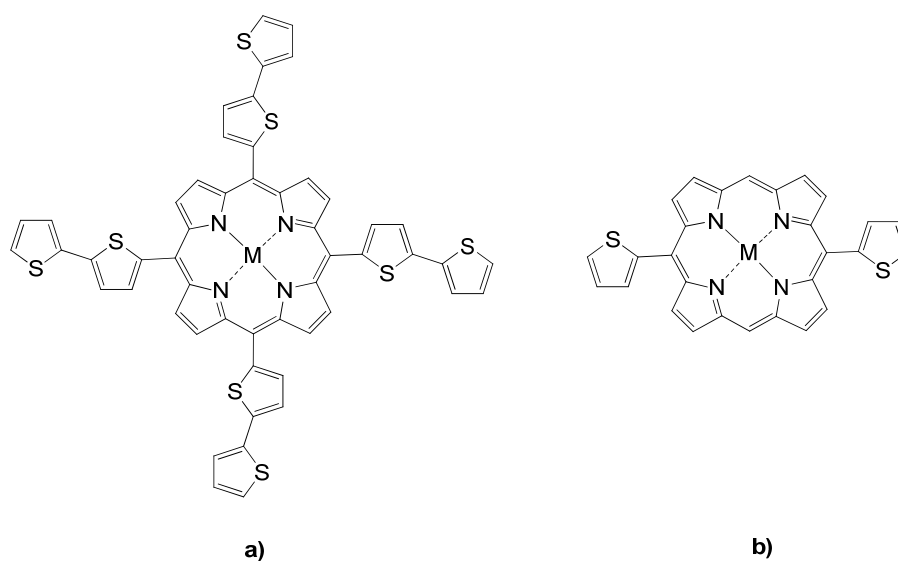


Abb. 11: Beispiele für elektropolymerisierbare Thiophen/Porphyrin-Hybridstrukturen des linearen Typs (M = Metall).

Neben der geometrischen Art und Weise der Anknüpfung wird der Schwerpunkt aktueller Untersuchungen auch auf die elektronische Kommunikation zwischen den Thiophen- und Porphyrineinheiten im Hybridmaterial gelegt.^[91-95] Von Donor-Akzeptor Modellsystemen lassen sich die Einflüsse verschiedener Oligothiophenbrücken auf die Konjugation ableiten. ODOBEL *et al.* betonen eine Verbesserung der elektronischen Kommunikation zweier redoxaktiver Einheiten in der Folge: direkte Thiophenanknüpfung, Vinylenbrücke, Ethinylenebrücke (Abb. 12).^[96] Ergebnisse von SCREEN *et al.* und ARNOLD *et al.* untermauern diese Tendenz.^[97,98]

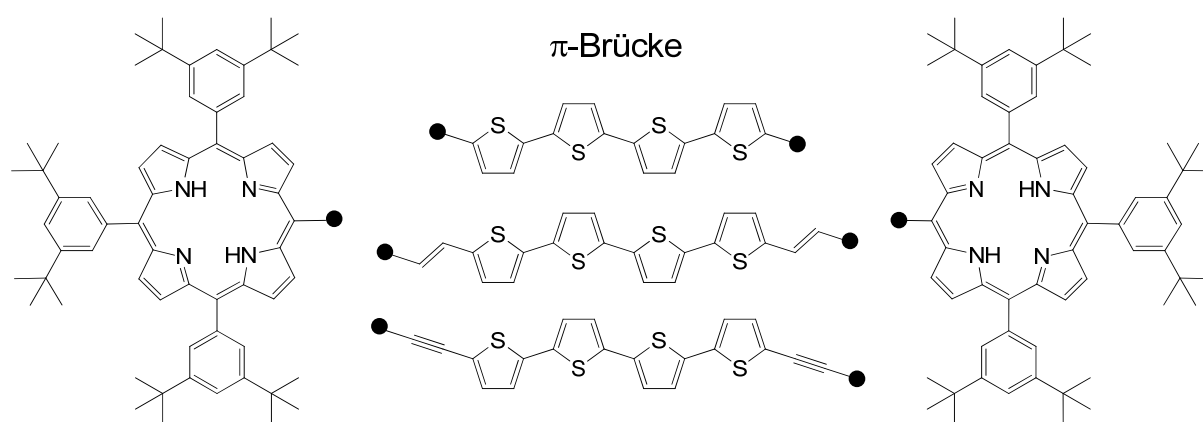


Abb. 12: Verschiedene π -Brücken zur Steigerung der elektronischen Kommunikation zweier redoxaktiver Einheiten.

3 Aufgabenstellung

Hauptziel dieser Arbeit war es, leitfähige Polymere durch Elektropolymerisation zuvor synthetisierter Monomere darzustellen und als sensitives Material in Sensor-Arrays einzusetzen.¹ Hierbei galt es, sich den Effekt, dass der elektrische Widerstand des Polymers mit der Zusammensetzung der ihn umgebenden Atmosphäre korreliert, zu Nutze zu machen.^[99-108] Da aber die Selektivität eines Sensormaterials dieser Stoffklasse nicht als hoch einzustufen ist, wurde angestrebt, mit Hilfe eines Sensor-Array Aufbaus Störfaktoren und Kreuzsensibilitäten zu unterdrücken.^[109,110] Dafür sollte über ein Elektropolymerisationsverfahren ein Sensor-Array sukzessiv mit verschiedenen, sensitiven Materialien auf einem Substrat abgeschieden werden. Kernaufgabe war es daher zunächst, vielversprechende Monomere bereitzustellen, elektrochemisch zu charakterisieren und die technische Überführung in das Sensor Array zu begleiten.

CASALBORE-MICELLI *et al.* beschreiben die Verwendung eines alkyl- und alkoxyfunktionalisierten Terthiophens zur Methan Detektion.^[111] Es sollte Ziel sein, analoge Verbindungen zu synthetisieren und das Substitutionsmuster zu variieren (Abb. 13 a)). Auch die Einführung von Vinylen- und Ethinylengruppen sowie die Bestimmung der damit einhergehenden Veränderung der elektronischen Verhältnisse erschien von Interesse (Abb. 13 b) und c)).

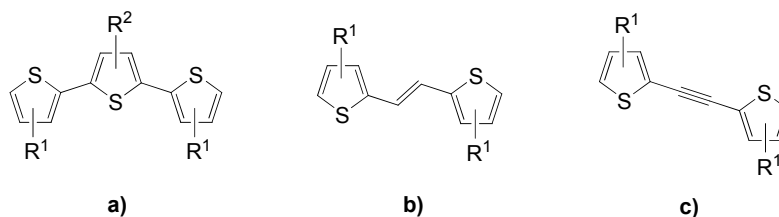


Abb. 13: Ausschließlich auf Thiopheneinheiten basierende Zielstrukturen (R^1 = Alkoxy; R^2 = Alkyl, Phenyl).

Des Weiteren wurde angestrebt, Funktionseinheiten zur Erweiterung der sensorischen Bandbreite kovalent an das Polymer anzubinden. Zum einen wurden hierfür Triphenylamine als Lochtransporteinheit und zum anderen Metalloporphyrine ausgewählt (Abb. 14). Gerade letztere Materialklasse bietet durch Variation des Metallzentrums als potentieller

¹ Gefördert vom *Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)* im Rahmen des Projekts *Polymerbasierte, integrierte Sensor-Arrays (PISA)*, Förderkennzeichen 01BI565.

Koordinationsstelle für Analyten eine interessante Möglichkeit zur Veränderung sensorischer Eigenschaften. Neben der lateralen Anbindung der Porphyrineinheiten kam auch deren lineare Einbindung in die Polymerkette in Betracht (Abb. 14 b) und c)).

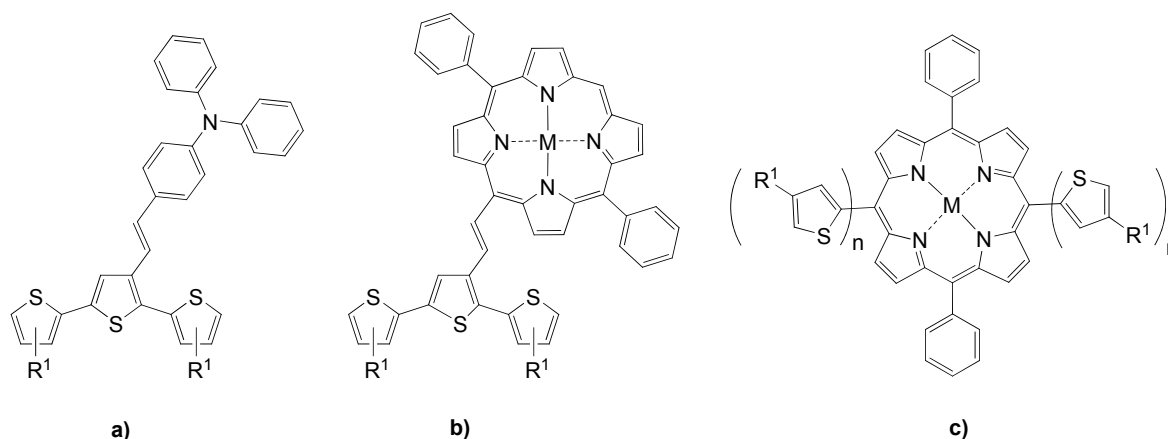


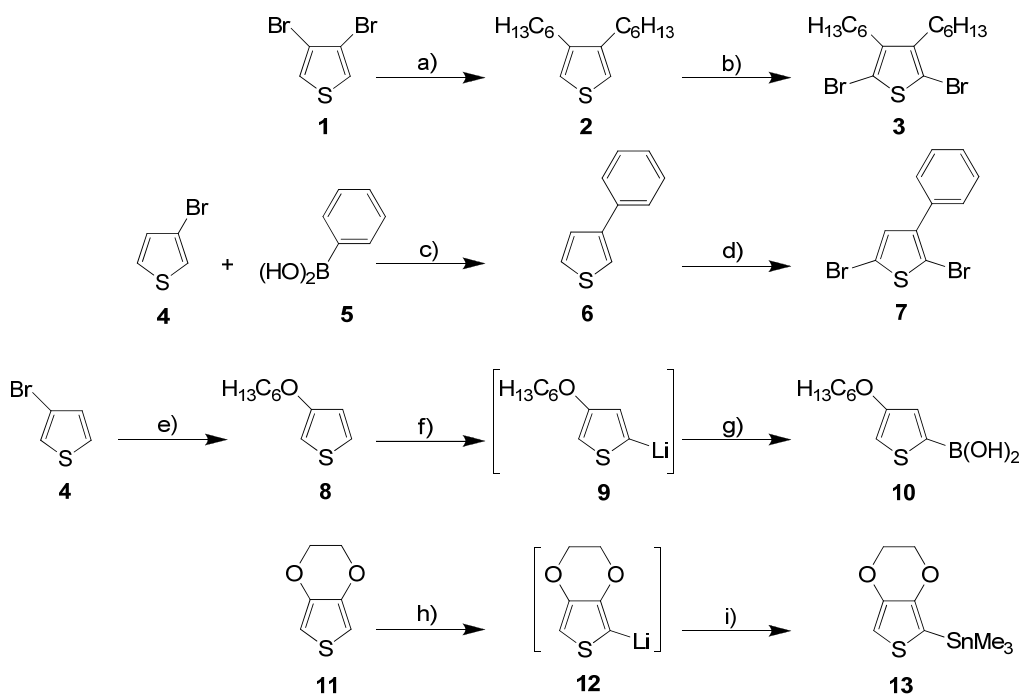
Abb. 14 Thiophenmonomere mit Funktionseinheiten (R^1 = Alkoxy; M = Co, Ni, Cu, Zn; n = 1,2,3).

Für alle Monomere mussten entweder bestehende Synthesewege ähnlicher Verbindungen modifiziert oder neue Synthesestrategien ausgearbeitet werden. Besondere Beachtung wurde einem möglichst regioregularem *Kopf-Schwanz* Aufbau der Thiophensubstituenten geschenkt. Endständige Alkoxyfunktionen sollten dabei wenn möglich in β -Position stehen, um während der Elektropolymerisation Fehlknüpfungen zu unterdrücken. Zudem haben sie den positiven Effekt, dass das Oxidationspotential der Monomere gesenkt wird und somit die Polymerisation unter milderen Bedingungen durchgeführt werden kann. Die elektrochemische Charakterisierung mittels Cyclovoltammetrie ergäbe dabei wertvolle Informationen zur Wahl der zu bevorzugenden Polymerisationsbedingungen. Dabei stand nicht nur das Oxidationspotential sondern auch das Polymerwachstum selbst im Blickfeld der Betrachtungen.

4 Synthesen

4.1 Synthese hexoxy-, hexyl- und phenylfunktionalisierter Terthiophene

Der Aufbau einfacher funktionalisierter Terthiophene wurde über ein baukastenanalogen Syntheseprinzip realisiert.² Dazu mussten adäquate alkyl-, alkoxy- und phenylfunktionalisierte Thiophene zur Verfügung stehen, die in einem Folgeschritt miteinander kombiniert werden konnten (Schema 1). 3,4-Dibromthiophen **1** konnte in einer KUMADA-Kupplung unter Einsatz eines Mg-Hexylgrignards und $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 48 % (Lit.: 86 %) zu **2** hexyliert werden.^[112] Die darauf folgende Umsetzung zum 2,5-Dibromid **3** wurde mit NBS mit 86 % (Lit.: 85 %) erreicht.^[112] Die SUZUKI-Kupplung von 3-Bromthiophen **4** mit Boronsäure **5** zu **6** gelang in 95 % (Lit.: 64 %) und die anschließende Dibromierung von **6** zu **7** in 76 % Ausbeute (Lit.: 80 %).^[113,114]

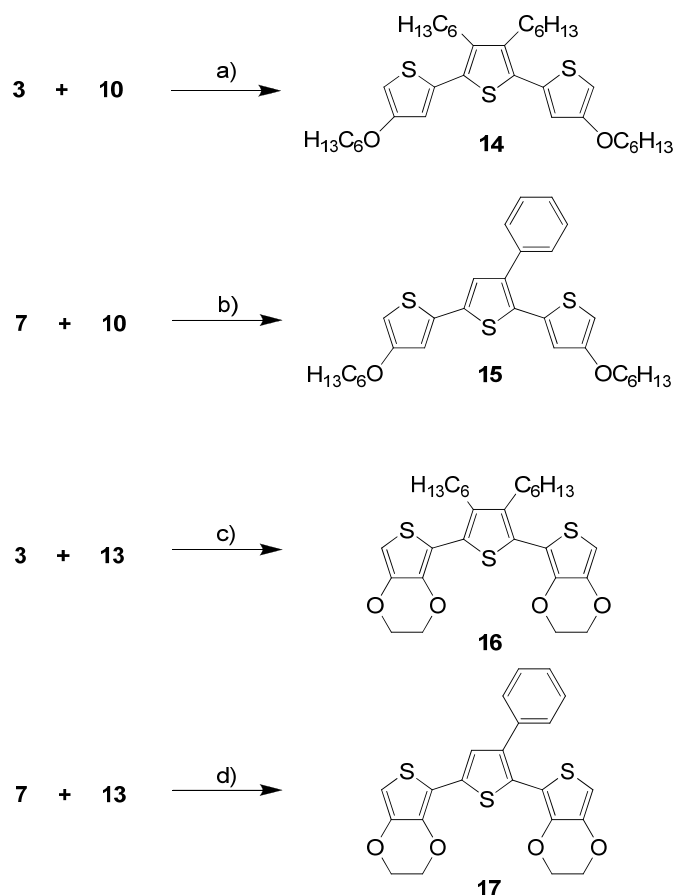


Schema 1: a) $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$, $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$, THF, Raumtemp., 15 h, 48 %; b) NBS, $\text{AcOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, Raumtemp., 2 h, 86 %; c) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, DME, 2 M Na_2CO_3 , Rückfluss, 22 h, 95 %; d) NBS, DMF, Raumtemp., 17 h, 76 %; e) 1) NaH, 1-Hexanol, DMF, 0 °C, 1 h; 2) **4**, CuBr, 110 °C, 1 h, 70 %; f) 1) $i\text{-Pr}_2\text{NH}$, $n\text{-BuLi}$, THF, –80 °C; 2) **8**, –80 °C, 30 min; g) 1) $\text{B}(\text{OMe})_3$, THF, –80 °C, 1 h; 2) 0 °C, 2 M HCl, 64 %; h) $n\text{-BuLi}$, THF, –80 °C, 30 min; i) Me_3SnCl , THF, –40 °C–0 °C, 17 h, 80 %.

² Syntheseplanung und -durchführung analog Diplomarbeit M. J. Zöllner, TU Braunschweig, 2006 – in dieser Arbeit wurden für **14**, **15**, **16** und **17** bessere Gesamtausbeuten erzielt.

Alkoxylierung von **4** zu **8** erfolgte analog der Literatur in dreifacher Menge und durchschnittlich 70 % (Lit.: 93 %) Ausbeute.^[115] Die Funktionalisierung von **8** über das Thienyllithium-Intermediat **9** zur Boronsäure **10** konnte über eine von ZOTTI *et al.* für 3-Pentoxythiophen beschriebene kinetische Lithiierung mit LDA und anschließender Reaktion mit Borsäuretrimethylester in durchschnittlich 64 % Ausbeute (Lit.: 79 %) erreicht werden.^[52] Die Stannylierung von EDOT **11** über die lithiierte Verbindung **12** zu **13** verlief nach EDDER *et al.* in 80 % Ausbeute (Lit.: 89 %).^[116]

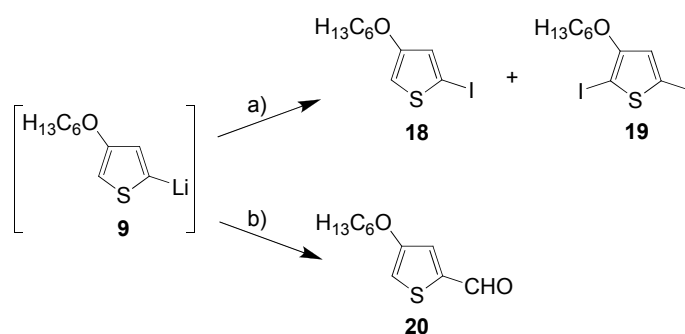
Über palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen nach SUZUKI- und STILLE ließen sich **3**, **7**, **10** und **13** zu den vier Terthiophenen **14**, **15**, **16** und **17** umsetzen (Schema 2). Im Fall von **14** (Ausb. 72 %) und **15** (Ausb. 42 %) führte die SUZUKI-Kupplung zur erfolgreichen Synthese. Für **16** und **17** bewährte sich eine entsprechend der Edukte abgewandelte Vorschrift für eine STILLE-Kupplung von YAMAZAKI *et al.*^[117] Sie bedient sich eines Pd₂dba₃ / P(2-furyl)₃ Katalysatorsystems in THF und lieferte eine Ausbeute von 49 % für **16**, bzw. 68 % für **17**.



Schema 2: a) Pd(PPh₃)₄, DME, 1 M Na₂CO₃, Rückfluss, 4 h, 72 %; b) Pd(PPh₃)₄, DME, 1 M Na₂CO₃, Rückfluss, 22 h, 42 %; c) Pd₂(dba)₃, P(2-furyl)₃, THF, Rückfluss, 90 h, 49 %; d) Pd₂(dba)₃, P(2-furyl)₃, THF, Rückfluss, 40 h, 68 %.

4.2 Synthese linear vinylen-, ethylen- und 1,4-phenylenfunktionalisierter Thiophene

Zur späteren Einführung von Doppelbindungen stellte sich unter anderem die selektive Funktionalisierung der 5-Position von 3-Hexoxythiophen **8** mit Iod oder einer Formylgruppe als wertvoll heraus (Schema 3).



Schema 3: a) 1) I₂/THF, –80 °C, 1 min; 2) Na₂S₂O₃, 73 % **18**, 15 % **19**; b) 1) DMF, THF, –80 °C, 1 h; 2) 0 °C, 1 h, 5%ige wäss. KOH, 94 %.

So ergab die Zugabe einer Iod/THF-Lösung bei –80 °C zu **9** eine schnelle Umsetzung zur Monoiodverbindung **18** und dem Diiodid **19** als unerwünschtem Nebenprodukt sowie **8** als verbleibendem Edukt. Beide Produkte konnten mittels GC-MS bestätigt werden. Eine chromatographische Trennung von **18** und **19** auf einer Silicagelsäule gelang nicht, so dass die charakteristischen β -Protonensignale im ¹H-NMR Spektrum (**18**: δ [ppm] = 6.89 (d, J = 1.8 Hz); **19**: δ [ppm] = 6.80 (s)) zur Bestimmung der Mengenverhältnisse herangezogen wurden. Um die Ausbeuten bezüglich **18** zu steigern, wurden die Reaktionsparameter variiert (Tabelle 1).

Tabelle 1: Lithiierung/Iodierung von 3-Hexoxythiophen.

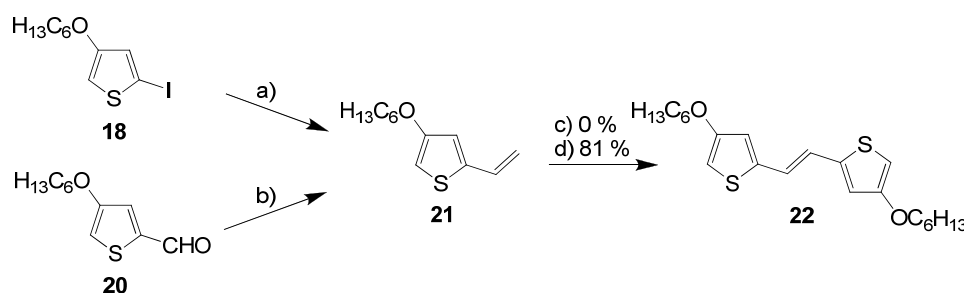
Lauf	LDA [Äquiv.]	Iod [Äquiv.]	c _{Iod} [M]	Zugabe ^[a]	Zeit ^[b] [min]	18/19 ^[c]	Ausbeute ^[d] [%]
1	1.0	1.2	0.8	A	60	2:1	37
2	1.1	1.2	0.4	A	30	2:1	37
3	1.1	1.2	0.8	B	60	4:1-6:1	66
4	1.1	1.0	1.5	B	1	6:1-9:1	73

^[a] A = tropfenweise; B = schnell. ^[b] Rührzeit bei –80 °C nach Iodzugabe. ^[c] bestimmt nach ¹H-NMR Spektrum.

^[d] Ausbeute auf **18** bezogen.

Die Wahl äquimolarer Mengen LDA und eines leichten Überschusses Iod gab **18/19** lediglich im Verhältnis 2:1 (Lauf 1). Eine leichte Erhöhung der LDA-Menge zur Sicherstellung einer vollständigen Lithiierung und Verringerung der Konzentration der zugetropften Iodlösung lieferten keine Verbesserung (Lauf 2). Erst eine schnelle Zugabe des Iods ließ eine Verbesserung auf Verhältnisse zwischen 4:1 und 6:1 erkennen (Lauf 3). Beste Ergebnisse mit 6:1 bis 9:1-Verhältnissen ergab die Reduzierung von Iod auf eine äquimolare Menge, die Konzentrationserhöhung der Iod/THF Lösung und der schnelle Reaktionsabbruch durch Protonierung von restlichem **9** sowie Iodreduktion mittels einer wässrigen Natriumthiosulfatlösung (Lauf 4). Eine Reaktionsführung, in der **18** als ausschließliches Produkt erhalten wurde, konnte nicht gefunden werden. Dennoch wurden die erhaltenen Gemische aus **18** und **19** unter Berücksichtigung der Stöchiometrie in Folgereaktionen eingesetzt, da die daraus resultierenden Produkte ein günstigeres chromatographisches Trennverhalten aufwiesen. Wurde **18** jedoch in höherer Qualität benötigt, so machte eine Destillation unter vermindertem Druck je nach Größe der aufgefangenen Fraktionen und akzeptierten Ausbeuteverluste Reinheiten >94 % (best. nach GC-MS) zugänglich. Die Formylierung von **9** durch DMF als Elektrophil verlief hingegen weniger problematisch und ergab **20** nach Hydrolyse mit 5%iger wässriger Kaliumhydroxidlösung in 94 % Ausbeute. ^1H -NMR Spektren (δ [ppm] = 9.82 ppm) und ^{13}C -NMR Spektren (δ [ppm] = 183 ppm) bestätigten eindeutig die Carbonylverbindung.

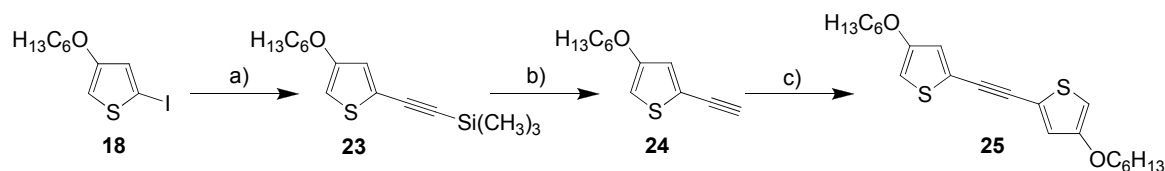
Die Darstellung von 4-Hexoxy-2-vinylthiophen **21** wurde auf zwei Arten erreicht - der Vinylierung von **18** mittels STILLE-Kupplung unter Verwendung von Tributylvinylstannan und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ in DMF in Anlehnung an SCHNUTE *et al.* sowie durch WITTIG-Reaktion von **20** mit Methyltriphenylphosphoniumbromid und Kalium-*tert.*-butylat (Schema 4).^[118] Beide Male wurde **21** durch das thiophennahe Vinylproton im ^1H -NMR Spektrum und dessen charakteristischem Kopplungsmuster (δ [ppm] = 6.76 ppm (dddd)) bestätigt.



Schema 4: a) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSnBu}_3$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, DMF, 60 °C, 2 d, 81 %; b) 1) $\text{H}_3\text{CPPh}_3^+\text{Br}^-$, KO^tBu, THF, 0 °C, 15 min; 2) **20**, 0 °C, 2.5 h, 98 %; c) Diverse HECK-Bedingungen, 0 %; d) GRUBBS-Katalysator 2. Generation, Toluol, Rückfluss, 18 h, 81 %.

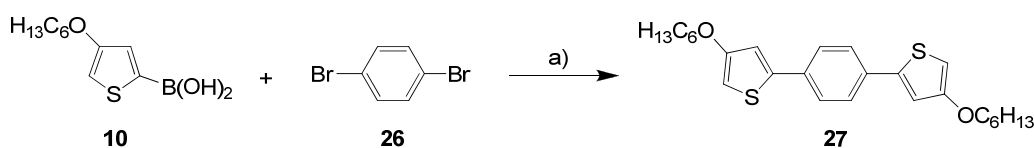
Obgleich der erste Weg mit 81 % Ausbeute durchaus zufriedenstellende Ergebnisse lieferte, wurde die WITTIG-Reaktion aufgrund der günstigeren Edukte und der quantitativen Umsetzung zu **21** bevorzugt. Des Weiteren entfällt mit Tributylstannan eine giftige und zudem mittels Säulenchromatographie schwer abzutrennende Verunreinigung, die in den NMR Spektren des Produkts **21** (^{13}C -NMR: δ [ppm] = 28.1, 27.1, 17.8, 13.9) immer zugegen war. Eine HECK-Kupplung von **18** und **21** verlief unter verschiedenen Bedingungen nicht erfolgreich. Weder $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in Toluol mit Triethylamin noch $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in DMA mit Kaliumphosphat oder Kaliumcarbonat führte zum Ziel. Auch der Einsatz des Phasentransferkatalysators Tetrabutylammoniumbromid in DMF mit Kaliumcarbonat (*JEFFREY-Bedingungen*) oder die Zugabe des Antioxidans 3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxytoluol (BHT) ergab keine Verbesserung. Erst die Homo-Metathese unter Verwendung des *GRUBBS-Katalysators der 2. Generation* unter Rückfluss in Toluol lieferte **22** in 81 % Ausbeute. Elf Signale im ^{13}C -NMR Spektrum bestätigten das Vorhandensein nur eines Isomers, obgleich das *E*-Isomer aufgrund der C_2 -Symmetrie mittels ^1H -NMR Spektroskopie nicht eindeutig verifiziert werden konnte.

Für den Erhalt der 5-Ethynylfunktion in 3-Hexoxythiophen wurde ausgehend von **18** zunächst über eine SONOGASHIRA-Kupplung eine (Trimethylsilyl)ethynylgruppe in 98 % Ausbeute eingeführt (Schema 5). Diese Reaktion konnte unter anderem auch mit dem Produktgemisch von **18/19** durchgeführt werden, da sich **23** mittels Säulenchromatographie gut isolieren ließ. Desilylierung mit Kaliumcarbonat in Methanol führte quantitativ zu Verbindung **24**, die durch das ethinische Proton im ^1H -NMR Spektrum (δ [ppm] = 3.30) bestätigt wurde. Die freie Ethinylverbindung konnte in einer weiteren SONOGASHIRA-Kupplung mit **18** zu **25** umgesetzt werden, wobei das ^{13}C -NMR Spektrum durch die Verringerung von zwölf auf elf Signale die C_2 -Symmetrie bestätigte.



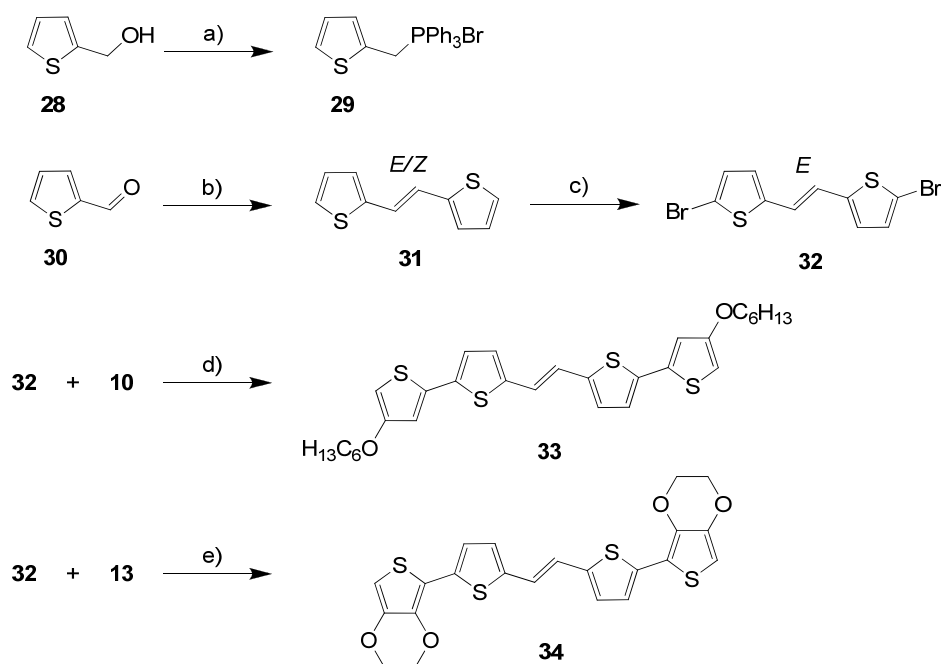
Schema 5: a) $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$, $i\text{Pr}_2\text{NH}$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , THF, Raumtemp., 2 h, 98 %; b) K_2CO_3 , MeOH, Raumtemp., 2 h, 99 %; c) **18**, $i\text{Pr}_2\text{NH}$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , THF, Raumtemp., 3 d, 92 %.

Unter bereits etablierten SUZUKI-Bedingungen konnte auch 1,4-Phenylenverbindung **27** aus der Boronsäure **10** und 1,4-Dibrombenzol **26** in 97 % Ausbeute erhalten werden (Schema 6).



Schema 6: a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, DME, 2 M Na_2CO_3 , Rückfluss, 6 h, 97 %.

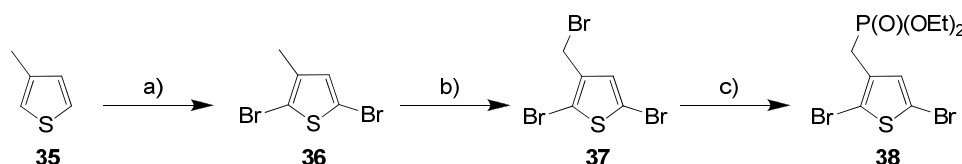
Zu **22** alternative Bisthienylverbindungen waren zugänglich, nachdem ein kuppelbares Kernsegment **32** synthetisiert wurde (Schema 7). Hierfür wurde zunächst Thienylmethanol **28** mit Triphenylphosphin-Hydrobromid nach ZHANG *et al.* in Chloroform unter Rückfluss umgesetzt.^[119] Das Phosphoniumbromid **29** konnte in 91 % Ausbeute (Lit.: 100 %) erhalten werden und bildete mit Thiophenaldehyd **30** in einer WITTIG-Reaktion Vinylenverbindung **31** in 85 % Ausbeute. Die Anzahl von zehn Kohlenstoffsignalen im ^{13}C -NMR Spektrum ließ auf ein *E/Z*-Gemisch schließen. In der darauf folgenden Dibromierung der α -Positionen mit NBS in DMF bildete sich jedoch **32** in 78 % Ausbeute. Die Reaktion verlief regioselektiv, was sich in der Kopplungskonstante der beiden β -Protonen von **32** ($J = 3.8 \text{ Hz}$) im ^1H -Spektrum äußerte. Zudem trat gleichzeitige Isomerisierung zum *E*-Isomer auf. Das ^{13}C -Spektrum zeigte nur noch fünf Signale. Die SUZUKI-Kupplung von **32** mit Boronsäure **10** ergab unter Standardbedingungen **33** in 75 % Ausbeute. Eine STILLE-Kupplung unter den schon bei **16** und **17** bewährten Bedingungen lieferte in 69 % Ausbeute Verbindung **34**.



Schema 7: a) $\text{PPh}_3 \cdot \text{HBr}$, CHCl_3 , Rückfluss, 1 h, 91 %; b) 1) **29**, KO^tBu , THF, 0°C , 15 min 2) **30**, 0°C , 30 min, 85 %; c) NBS, DMF, Lichtausschluss, Raumtemp., 3 h, 78 %; d) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, DME, 2 M Na_2CO_3 , Rückfluss, 3 h, 75 %; e) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{P}(2\text{-furyl})_3$, THF, Rückfluss, 3.5 h, 69 %.

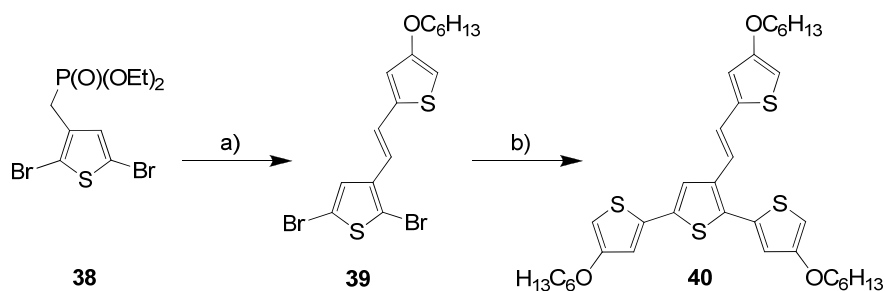
4.3 Synthese lateral (4-Hexoxythien-2-yl)vinylen und (4-Triphenylamin)vinylenfunktionalisierter Terthiophene

Als ideales Ausgangsmaterial erwies sich das Phosphonat **38**, das zum einen HORNER-EMMONS-Reaktionen zur Einführung der Seitenkette und zum anderen Kreuzkupplungen für die Thiophenkette ermöglichte (Schema 8). Die Synthese begann gemäß der Literatur zunächst mit einer Dibromierung von **35** mit NBS zu **36** in 87 % Ausbeute (Lit.: 85 %).^[68] Es folgte eine BPO initiierte radikalische Bromierung der Methylseitenkette zu **37** in 70 % Ausbeute (Lit.: 83 %). Im letzten Schritt gelang die MICHAELIS-ARBUZOW-Reaktion mit Triethylphosphit zu **38** in 92 % Ausbeute. Im Gegensatz zur Literatur wurde die Verbindung jedoch nicht ohne Aufarbeitung eingesetzt, sondern vorher destillativ (176 °C / 1 mmbar) gereinigt.



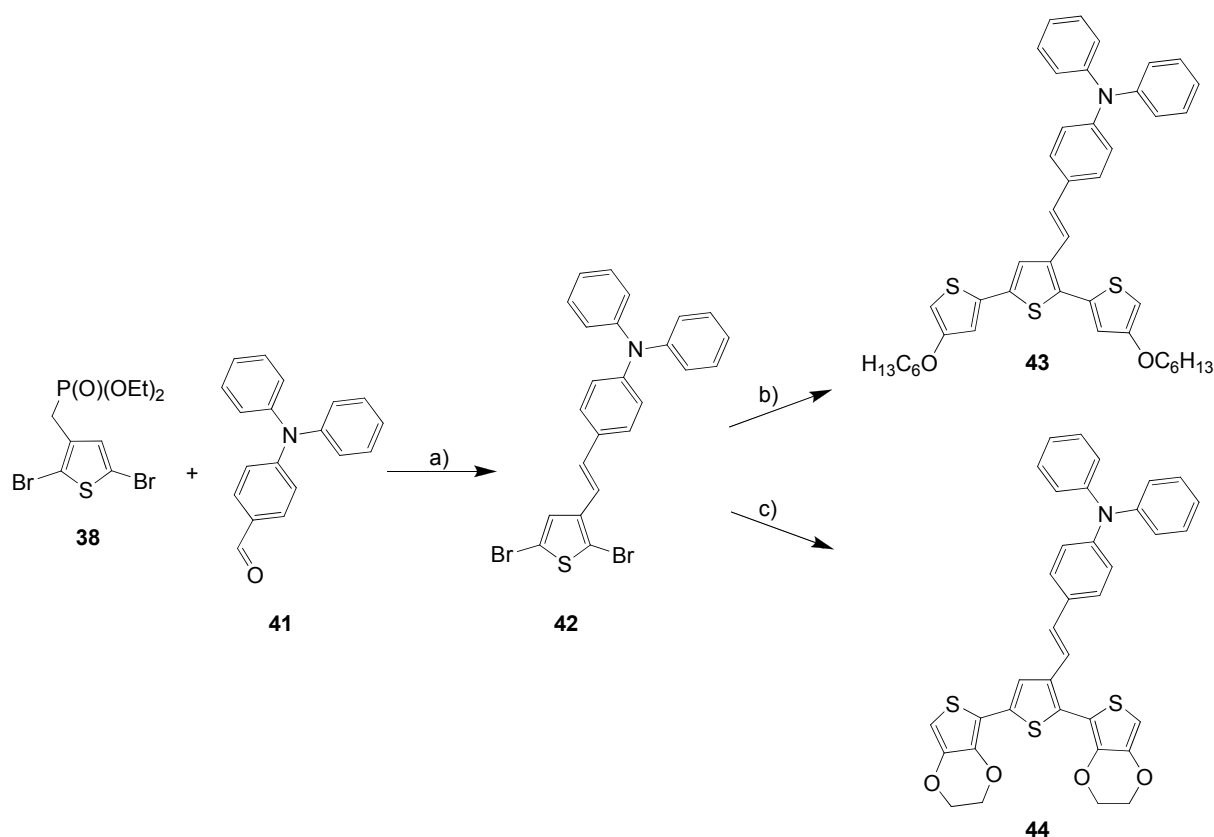
Schema 8: a) NBS, THF, 0 °C, 1 h, 87 %; b) NBS, BPO, CCl₄, Rückfluss, 3 h, 70 %; c) P(OEt)₃, Rückfluss, 5 h, 92 %.

Die HORNER-EMMONS-Reaktion des Phosphonats **38** mit dem Aldehyd **20** ergab mit Natriumhydrid als Base in DME das seitenkettenfunktionalisierte 2,5-Dibromthiophen **39** in 83 % Ausbeute (Schema 9). Die ausschließliche Bildung des *E*-Isomers konnte anhand der Kopplungskonstante der Vinylprotonen von 15.9 Hz im ¹H-NMR Spektrum bestätigt werden. Die Synthese von **40** erfolgte nachfolgend unter SUZUKI-Kupplungsbedingungen in einer Ausbeute von 86 %.



Schema 9: a) **20**, NaH, DME, Rückfluss, 90 min, 83 %; b) **10**, Pd(PPh₃)₄, DME, 1 M Na₂CO₃, Rückfluss, 2 h, 86 %.

Die laterale Anknüpfung einer Triphenylamineinheit konnte unter Verwendung des Aldehyds **41** in einer HORNER-EMMONS Reaktion mit **38** realisiert werden (Schema 10). Im Gegensatz zu **39** war für die Synthese von **42** kein Erhitzen nötig. Die Ausbeute lag nach fünf Stunden Rühren unter Lichtausschluss bei 88 %. Das *E*-Isomer wurde im ^1H -NMR Spektrum ($J_{\text{Vinyl}} = 16.2 \text{ Hz}$) bestätigt. Anwendung der etablierten SUZUKI- und STILLE-Kupplungsprotokolle lieferte die entsprechenden Terthiophene **43** und **44** in guten Ausbeuten von 71 %, bzw. 75 %.



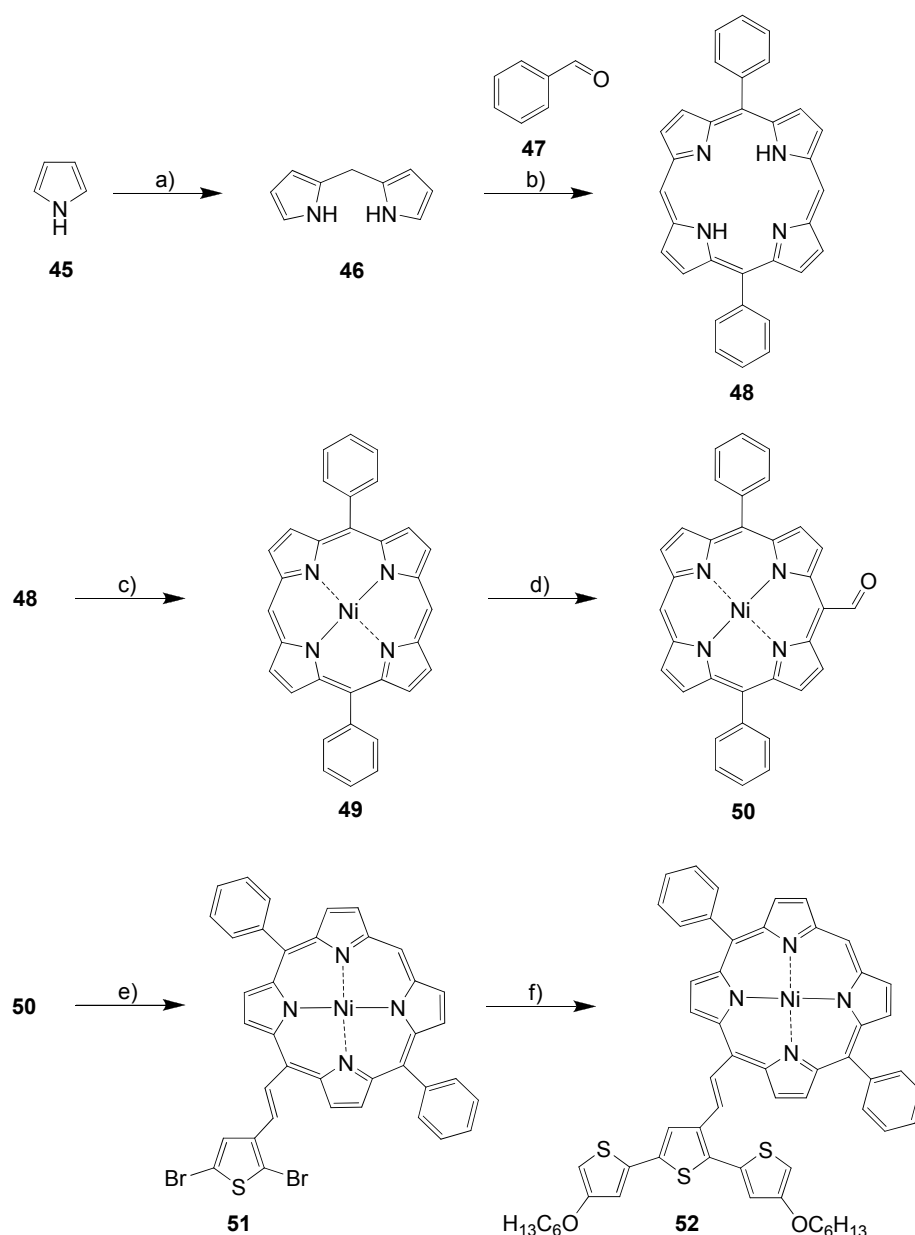
Schema 10: a) NaH, DME, Lichtausschluss, Raumtemp., 5 h, 88 %; b) **10**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, DME, 2 M Na_2CO_3 , Lichtausschluss, Rückfluss, 5 h, 71 % c) **13**, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{P}(2\text{-furyl})_3$, THF, Rückfluss, 22 h, 75 %.

4.4 Synthese funktionalisierter Terthiophene mit lateral angebundenem Metalloporphyrin

Als Basissystem für die Metalloporphyrin-Funktionalisierung von Thiophenen wurde 5,15-Diphenylporphyrin gewählt. Dessen *meso*-Positionen ließen sich nicht nur in guten Ausbeuten selektiv funktionalisieren, sondern ermöglichten auch eine kreuzkonjugative Anbindung des aromatischen 18-Elektronen-Rings an das Terthiophen.

Die Synthese von 5,15-Diphenylporphyrin **48** ging von Pyrrol **45** aus (Schema 11). Die Trifluoressigsäure (TFA) katalysierte Reaktion von **45** mit Paraformaldehyd ergab

Dipyrromethan **46** in durchschnittlich 53 % Ausbeute (Lit.: 41 %).^[120] Darauf folgte die Bildung von **48** unter Verwendung eines McDONALD [2+2]-Additionsprotokolls mit Benzaldehyd **47**, TFA und Dichlormethan als Lösemittel sowie späterer Oxidation mit DDQ in einer Ausbeute von durchschnittlich 45 % (Lit.: 72 %).^[121] Gegenüber der Literatur wurde der Ansatz nicht nur vergrößert, sondern auch Lösemittel eingespart. Die Diskrepanz zur Literatursausbeute zog sich über alle Läufe hindurch und schien von der Ansatzvergrößerung unabhängig zu sein (Tabelle 2).

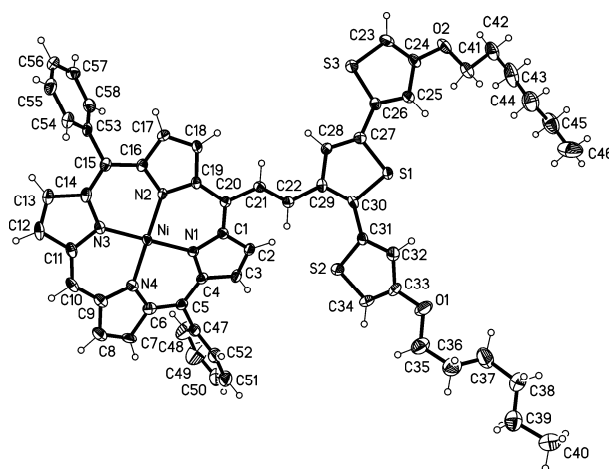


Schema 11: a) (CH₂O)_n, TFA, 70 °C, 5 min, 53 %; b) 1) TFA, CH₂Cl₂, Lichtausschluss, Raumtemp., 4 h; 2) DDQ, 30 min, 45 %; c) Ni(OAc)₂ x 4 H₂O, DMF, Rückfluss, 6 h, 96 %; d) 1) DMF, POCl₃, 0 °C, dann Raumtemp. 30 min; 2) **49**, ClH₂C-CH₂Cl, 50 °C, 2.5 h; 3) ges. NaOAc, Raumtemp., 15 h, 75 %; e) **38**, NaH, DME, Raumtemp., 18 h, 70 %; f) **10**, Pd(PPh₃)₄, DME, 1 M Na₂CO₃, Rückfluss, 5.5 h, 73 %.

Tabelle 2: Ansatzvergrößerung zur Synthese von **48**.

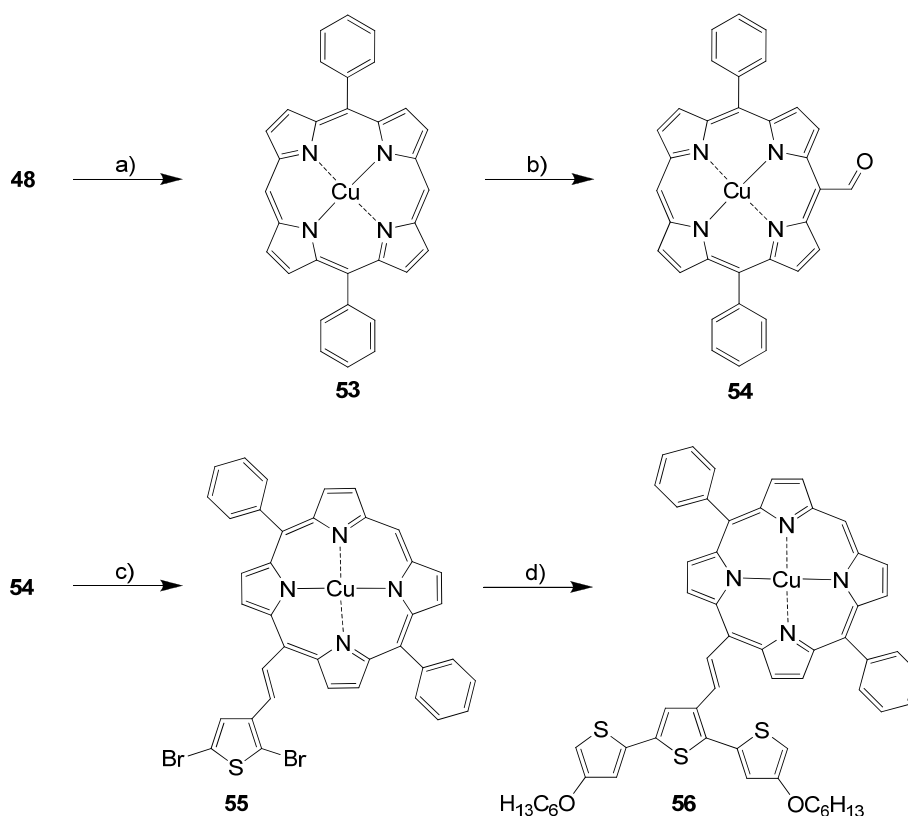
Lauf	46 [mmol]	$V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ [mL]	Ausbeute [%]
Literatur ^[121]	3.1	600	72
1	3.1	600	42
2	6.3	1000	45
3	12.5	1800	48
4	12.5	1700	45
5	12.5	1600	45
6	12.5	1500	45

Die Nickelinsertion in den Porphyrinring gelang klassisch nach der Methode von ADLER UND LONGO *et al.* durch Rühren von **48** unter Rückfluss in Gegenwart von Nickelacetat.^[122,123,124] Die Umsetzung zu **49** vollzog sich mit durchschnittlich 96 % nahezu quantitativ (Lit.: 95 %). Formylierung nach VILSMEIER ergab **50** in durchschnittlich 75 % Ausbeute (Lit.: 70 %).^[125,126] Nachfolgend konnte in einer HORNER-EMMONS Reaktion mit **38** die Vinylseitenkette der Verbindung **51** selektiv als *E*-Isomer ($^1\text{H-NMR}$: J_{Vinyle} = 15.9 Hz) aufgebaut werden. Die Ausbeute betrug 70 %. Abschließend wurde unter den bereits etablierten SUZUKI-Bedingungen das Terthiophen **52** in 73 % Ausbeute erhalten. Da von **52** ein Einkristall erhalten wurde, konnte sowohl die Konnektivität und *E*-Konfiguration als auch die quadratisch planare Koordination des Nickelatoms mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abb. 15).³

**Abb. 15:** Röntgenstrukturanalyse von **52**.

³ In der Cambridge Datenbank unter der Nummer CCDC 733393 hinterlegt.

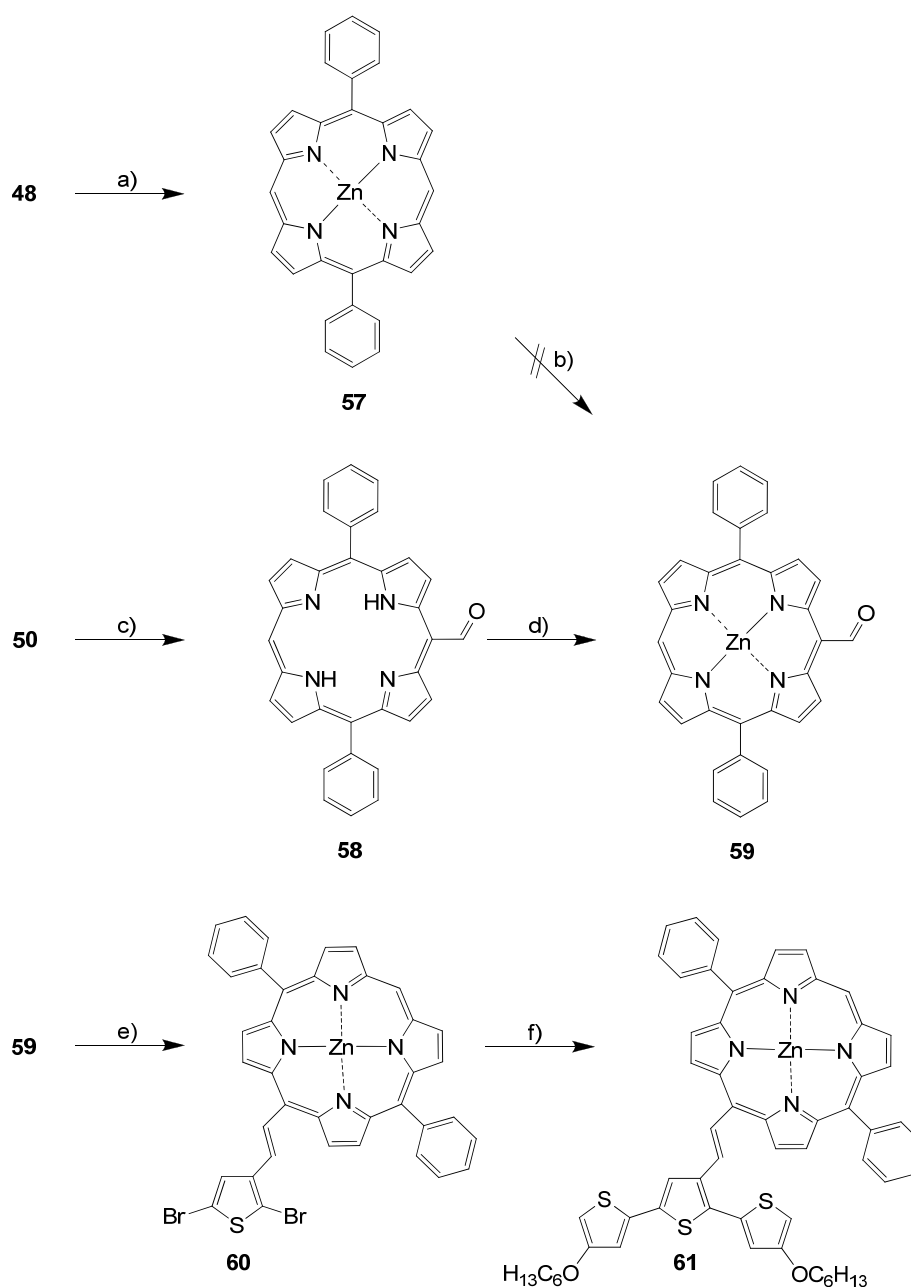
Die Darstellung der Kupferanaloge zu den Verbindungen **49** bis **52** erfolgte nach gleichem Prinzip (Schema 12). Metallierung von **48** zu **53** gelang in einem Lösemittelgemisch von THF, Methanol und Chloroform zu 80 % (Lit.: 83 %).^[127] Eine darauf folgende VILSMEIER-Formylierung zu **54** lieferte lediglich 48 % Ausbeute (Lit.: 80 %).^[127] Variationen der Reaktionstemperatur (50-80 °C) und der Hydrolysebedingungen (Raumtemp. vs. 60 °C) brachten keine Verbesserungen. Die folgende HORNER-EMMONS Reaktion ergab **55** zu 74 %. Terthiophenaufbau durch SUZUKI-Kupplung lieferte **56** in einer Ausbeute von 82 %. Beide Verbindungen wurden durch Massenspektrometrie (**55**: $m/z = 789$; **56**: $m/z = 995$) identifiziert. Das *E*-Isomer konnte aufgrund des paramagnetischen Kupferkerns nicht mittels ¹H-NMR Spektrum verifiziert werden.



Schema 12: a) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, THF/ CHCl_3 /MeOH, Rückfluss, 6 h, 80 %; b) 1) DMF, POCl_3 , 0 °C, dann Raumtemp. 30 min; 2) **53**, $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$, 60 °C, 2 h; 3) ges. NaOAc, 60 °C, 2 h, 48 %; c) **38**, NaH, DME, Raumtemp., 22 h, 74 %; d) **10**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, DME, 1 M Na_2CO_3 , Rückfluss, 3 h, 82 %.

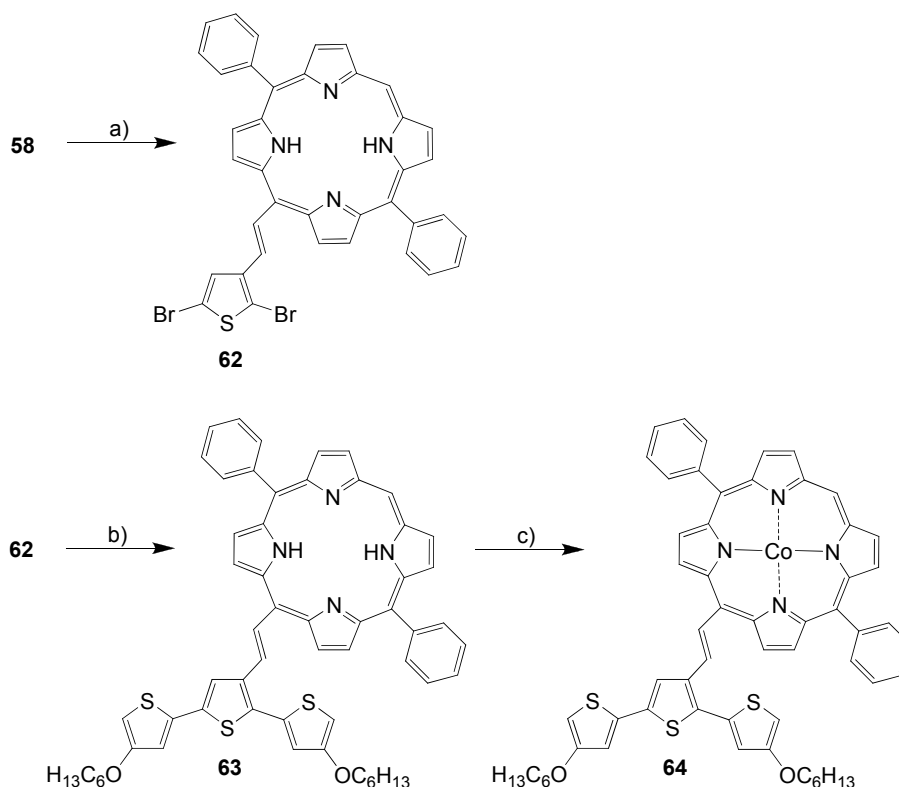
Die für Nickel und Kupfer etablierten Reaktionssequenzen versagten für die entsprechenden Zinkkomplexe. Direkte Formylierung des Zinkporphyrins **57**, welches aus **48** in 92 % Ausbeute (Lit.: 98 %) zugänglich war, lieferte ein uneinheitliches Produktspektrum (Schema 13).^[124,128] Daher musste ein Umweg über die Demetallierung von **50** zu **58** mit

anschließender Zinkinsertion zu **59** gegangen werden. Erstere gelang durch Rühren von **50** in einer 1:1 Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Trifluoressigsäure. Die freie Base **58** wurde in einer Ausbeute von 74 % (Lit.: 80 %) erhalten.^[127,129] Metallierung zu **59** verlief in 72 % Ausbeute (Lit.: 97 %).^[130] Daraufhin wurde mit der Reaktionsfolge aus HORNER-EMMONS-Reaktion und SUZUKI-Kupplung fortgefahren. Dibromid **60** bildete sich ausschließlich als *E*-Isomer (¹H-NMR: $J_{\text{Vinyle}} = 16.0$ Hz). Die Ausbeute betrug 70 %. Die Kupplung zum Terthiophen **61** vollzog sich in 64 % Ausbeute.



Schema 13: a) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, DMF, Rückfluss, 6.5 h, 92 %; b) 1) DMF, POCl_3 , 0 °C, dann Raumtemp. 30 min; 2) **57**, $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$, 50 °C, 30 min, 0 %; 3) ges. NaOAc , Raumtemp., 15 h, 0 %; c) konz. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TFA}$, Raumtemp., 30 min, 74 %; d) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, DMF, Rückfluss, 3 h, 72 %; e) **38**, NaH , DME, Raumtemp., 4 h, 70 %; f) **10**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, DME, 1 M Na_2CO_3 , Rückfluss, 5 h, 64 %.

Das Cobaltporphyrins **64** zersetzte sich bei chromatographischer Reinigung über Silikagel. Daher musste die Metallinsertion im letzten Schritt in der Reaktionsführung erfolgen (Schema 14). Metallfreies Formylporphyrin **58** ergab mit **38** das Dibromid **62** zu 60 % ausschließlich als *E*-Isomer ($^1\text{H-NMR}$: $J_{\text{vinyle}} = 16.0 \text{ Hz}$). Im Gegensatz zu den vorherigen HORNER-EMMONS-Reaktionen musste das Reaktionsgemisch unter Rückfluss erhitzt werden. Eine SUZUKI-Kupplung ergab die Zielstruktur **63** in 82 % Ausbeute. Metallinsertion führte in 61 % Ausbeute zum Cobaltporphyrin **64**. Da **64** nicht durch NMR Spektroskopie charakterisiert werden konnte, geschah der Nachweis der Metallinsertion sowohl massenspektrometrisch ($m/z = 991$) als auch über das UV-Spektrum, in dem sich die Anzahl der α - und β -Banden von vier auf zwei reduzierte.^[131,132]



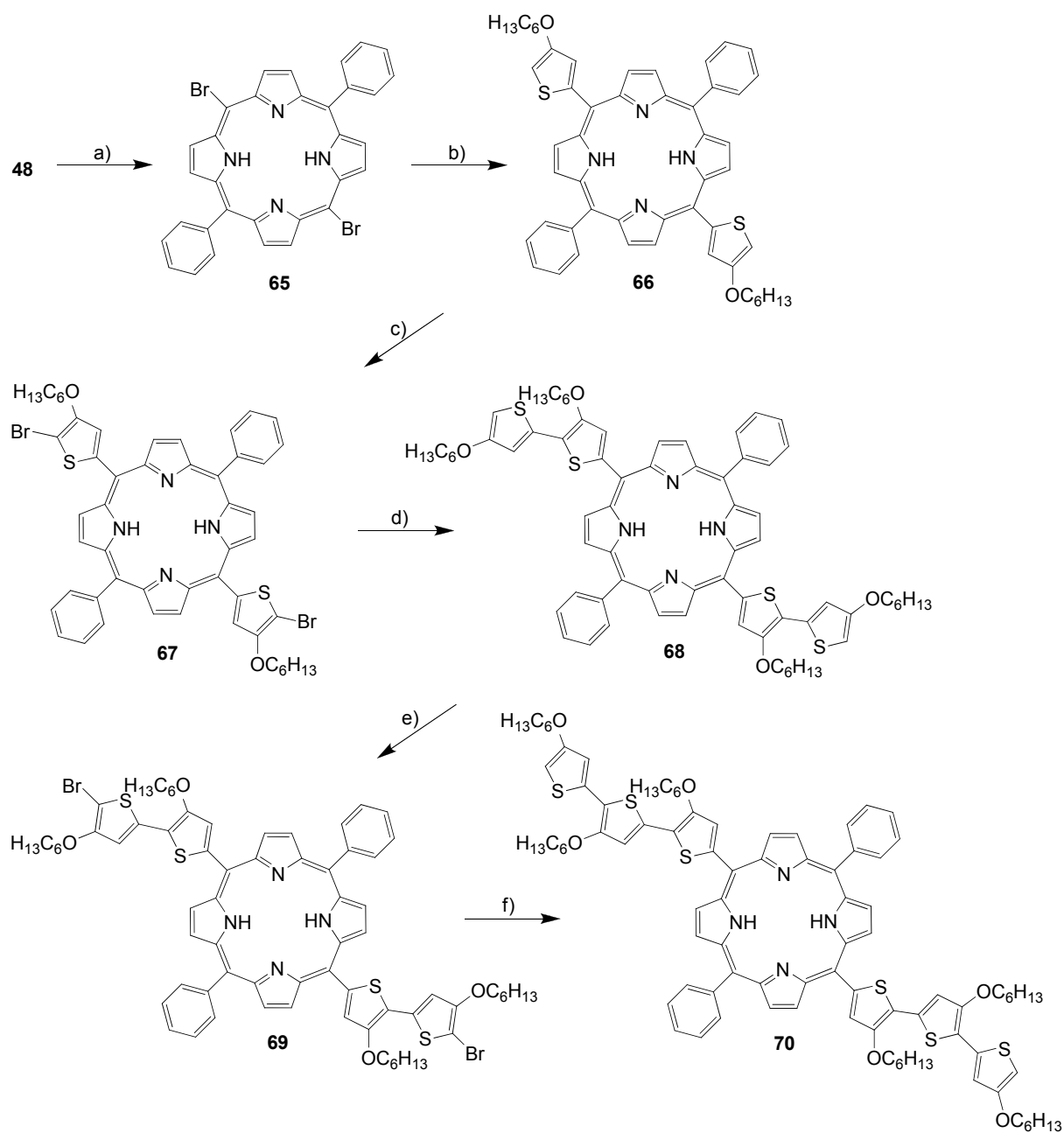
Schema 14: a) **38**, NaH, DME, Rückfluss, 6.5 h, 60 %; b) **10**, $\text{Pd(PPh}_3)_4$, DME, 1 M Na_2CO_3 , Rückfluss, 10 h, 82 %; c) $\text{Co(OAc)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, DMF, Rückfluss, 2 h, 61 %.

4.5 Synthese funktionalisierter Oligo(3-hexoxythiophene) mit linear angebundenem Metalloporphyrin

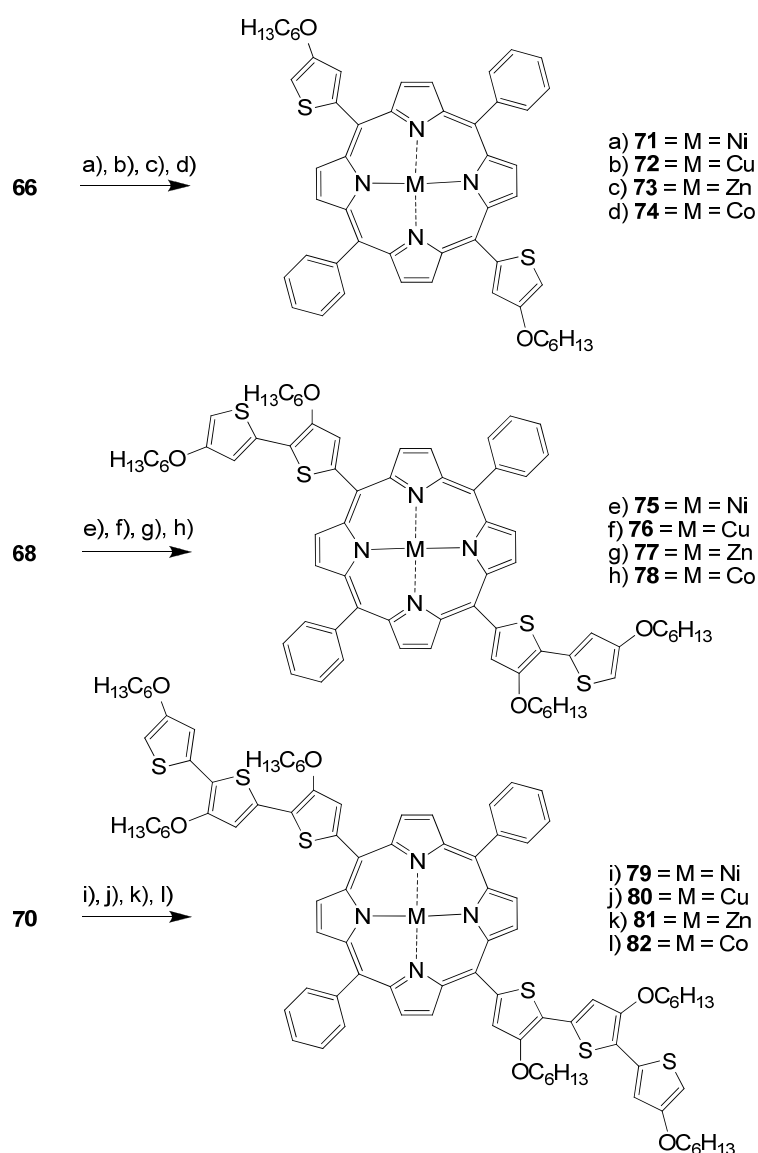
Für die lineare Einbindung von Metalloporphyrineinheiten in das spätere Polythiophen wurde ebenfalls 5,15-Diphenylporphyrin **48** gewählt (Schema 15). Nach erfolgreicher Bromierung der noch offenen *meso*-Positionen in 95 % Ausbeute (Lit.: 85 %), bot **65** an den Positionen 10

und **20** die Möglichkeit, Thiophenreste mittels Kreuzkupplungen anzubinden.^[121] In Anlehnung an eine Vorschrift von VAZ *et al.* konnte das thienylierte Porphyrin **66** in DMF mit 5.5 Äquiv. Boronsäure sowie hohen Katalysatorkonzentrationen von 0.13 Äquiv. in einer SUZUKI-Kupplung in einer Ausbeute von 90 % erhalten werden.^[133] Dibromierung der α -Positionen des Thiophens zu **67** gelang mit NBS in 95 % Ausbeute. Der Nachweis zur Regioselektivität wurde über das Verschwinden des α -Protonensignals im ¹H-NMR Spektrum bei 6.77 ppm erbracht. Anschließend konnte **68** unter den bereits für Oligothiophene etablierten SUZUKI-Bedingungen durch Anknüpfung zwei weiterer 3-Hexoxythienyleinheiten in 90 % Ausbeute erhalten werden. Eine weitere Sequenz aus Bromierung/SUZUKI-Kupplung lieferte die Verbindungen **69** und **70** in Ausbeuten von 80 %, bzw. 85 %. Das Dibromid **69** wies allerdings leichte Verunreinigungen auf, welche sich auch auf die Folgereaktion zu **70** übertrugen. Ein Wechsel des Lösemittels zu DMF oder Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur zeigten keine Verbesserung. Daher war im nachfolgenden Metallierungsschritt teilweise eine säulenchromatographische Aufreinigung notwendig. Diese war bevorzugt an den metallierten Porphyrinen durchzuführen, da die freien Basen aufgrund der Säure-Base Wechselwirkungen mit der stationären Phase ein unvorteilhaftes Laufverhalten aufwiesen. Dies resultierte in breiten Fraktionen und schlechten Trennergebnissen.

Die Metallierung der Thiophen/Porphyrin-Hybridstrukturen **66**, **68** und **70** geschah nach der Methode von ADLER UND LONGO *et al.* unter Verwendung der jeweiligen Metallacetate (Schema 16).^[122] Für die Bis(thienyl)metalloporphyrine **71**, **72**, **73** und **74** konnten Ausbeuten in Höhe von 79-93 % erreicht werden. Im Falle der Bis(bithienyl)metalloporphyrine verhielt es sich bei den Nickel- (**75**), Kupfer- (**76**) und Cobaltporphyrinen (**78**) in Ausbeuten von 93 %, 90 % und 76 % ähnlich. Lediglich beim Zinkderivat **77** wurde eine niedrigere Ausbeute von 53 % verzeichnet. Letztendlich wiesen auch die Bis(terthienyl)metalloporphyrine **79**, **80**, **81** und **82** mit 53-68 % allgemein niedrigere Ausbeuten auf.



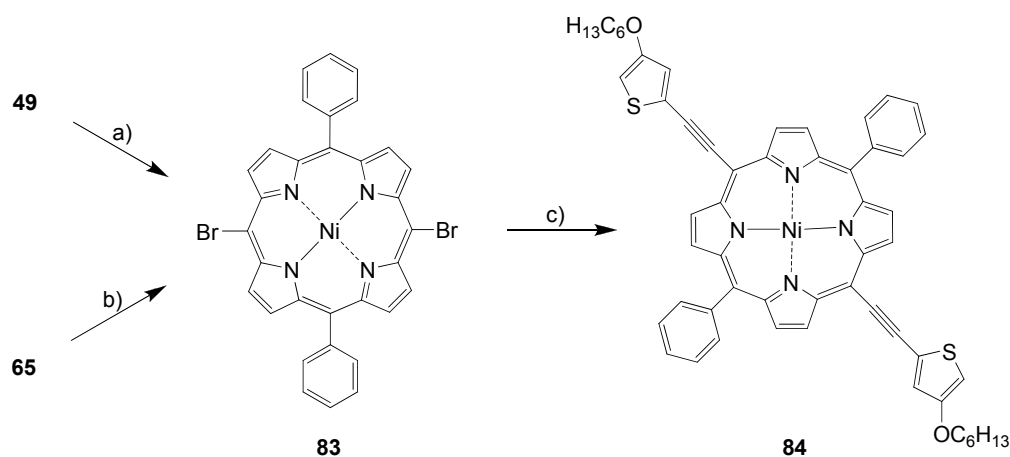
Schema 15: a) NBS, Pyridin, CHCl_3 , 0°C , 40 min, 95 %; b) **10**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, DMF, 2 M Na_2CO_3 , 60°C , 4.5 h, 90 %; c) NBS, DMF, Raumtemp., 1 h, 95 %; d) **10**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, DME, 2 M Na_2CO_3 , Rückfluss, 4 h, 90 %; e) NBS, CH_2Cl_2 , 0°C , 2 h, 80 %; f) **10**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, DME, 2 M Na_2CO_3 , Rückfluss, 3.5 h, 85 %.



Schema 16: a) $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$, DMF, Rückfluss, 3 h, 90 %; b) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, THF/ CHCl_3 /MeOH, Rückfluss, 1 h, 88 %; c) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, DMF, 60 °C, 1 h, 93 %; d) $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$, DMF, Rückfluss, 1 h, 79 %; e) $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$, DMF, Rückfluss, 3 h, 93 %; f) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, THF/ CHCl_3 /MeOH, Rückfluss, 1 h, 90 %; g) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, DMF, 140 °C, 1 h, 53 %; h) $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$, DMF, 140 °C, 1 h, 76 %; i) $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$, DMF, Rückfluss, 3 h, 56 %; j) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, THF/ CHCl_3 /MeOH, Rückfluss, 1 h, 68 %; k) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, DMF, 80 °C, 1 h, 53 %; l) $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$, DMF, 80 °C, 1 h, 56 %.

Um den Einfluss verbesserter Konjugation zwischen Thiophenrest und Porphyrineinheit in Hinblick auf das Elektropolymerisationsverhalten zu untersuchen, wurde für die Verbindung **71** eine analoge ethylenfunktionalisierte Verbindung **84** synthetisiert (Schema 17). Die Bildung des Dibromporphyrins **83** konnte auf zwei Weisen erfolgen - der Bromierung des Nickelporphyrins **49** oder aber über die Metallierung der freien Base **65**. Für die zinkanalogen Verbindungen erwähnt die Literatur bezüglich beider Wege keine Schwierigkeiten.^[121,128] Dennoch traten bei der Bromierung von **49** Verunreinigungen auf, die nicht abgetrennt

werden konnten (Tabelle 3). Auch bei Nutzung der freien Base **65** brachten erst die Verwendung niedrig siedender Lösemittel wie Toluol oder 1,2-Dichlorethan sowie des Nickelacetylacetonats an Stelle des -acetats nach LOCOS *et al.* und ARNOLD *et al.* mit 79 % (Lit.: 98 %) respektive 91 % Ausbeute (Lit.: k. A.) bessere Ergebnisse.^[123, 126]



Schema 17: a) NBS, CH₂Cl₂, Raumtemp., 1.5 h, 90 %, verunr.; b) Ni(acac)₂, CH₂C-CH₂Cl, Rückfluss, 40 h, 91 %; c) **24**, ⁱPr₂NH, Pd(PPh₃)₄, CuI, THF, Raumtemp., 5 d, 84 %.

Tabelle 3: Durchgeführte Darstellungsmethoden von **83**.

Edukt	Reaktant	Lösemittel	Temp.	Ausbeute 83 [%]
49	NBS	CH ₂ Cl ₂	Raumtemp.	90 (verunr.)
65	Ni(OAc) ₂ x 4 H ₂ O	DMF	Rückfluss, 153 °C	90 (verunr.)
65	Ni(OAc) ₂ x 4 H ₂ O	Toluol	Rückfluss, 111 °C	0
65	Ni(acac) ₂	Toluol	Rückfluss, 111 °C	79 (verunr.) ^[126]
65	Ni(acac) ₂	1,2-Dichlorethan	Rückfluss, 84 °C	91 ^[123]

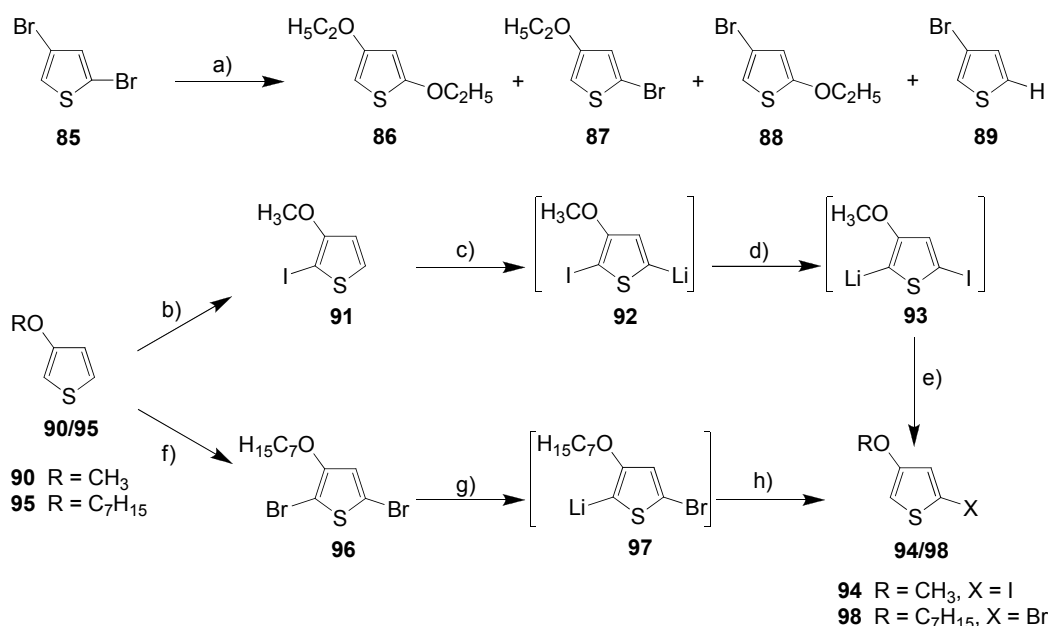
Der letzte Schritt der Synthese bestand in der SONOGASHIRA-Kupplung von **24** mit **83**. Eine säulenchromatographische Reinigung war aufgrund schlechter Laufeigenschaften des Produkts nicht möglich. Zur Entfernung des Katalysators, überschüssiger Verbindung **24** und etwaiger Nebenprodukte wurde absorptiv über Silicagel filtriert, aus Methanol/Dichlormethan kristallisiert und anschließend in Acetonitril unter Rückfluss gerührt. Verbindung **83** wurde in 84 % Ausbeute gewonnen.

4.6 Synthesediskussion

Die Synthese der in Abschnitt 4.1 gezeigten Terthiophene konnte dreistufig in guten Gesamtausbeuten durchgeführt werden: **14** ($\Sigma_3 = 30\%$), **15** ($\Sigma_3 = 30\%$), **16** ($\Sigma_3 = 20\%$), **17** ($\Sigma_3 = 49\%$). Auffällig war im Fall von **2** die hohe Ausbeute-Diskrepanz zur Literaturangabe (48 % vs. 86 %). Dies kann mitunter auf eine schlechte Qualität der verwendeten, kommerziell erhältlichen Grignardverbindung zurückgeführt werden. In einem ähnlichen Fall stellte sich für **10** heraus, dass der Einsatz kommerziell erhältlicher LDA-Lösungen nur zu 20-30%igen Ausbeuten führte, das direkt für die Reaktion hergestellte metallorganische Reagenz aber mit durchschnittlich 64 % weitaus bessere Resultate lieferte. Für **6** konnte die Ausbeute aufgrund einer abgewandelten Aufarbeitung gegenüber der Literatur erhöht werden (95 % vs. 64 %). Anstatt über Celite zu filtrieren und anschließend aus Ethanol umzukristallisieren wurde lediglich über Silicagel filtriert. Die Alkoxylierung von **4** zu **8** zeigte leichte Ausbeuteverluste gegenüber der Literatur (70 % vs. 93 %), die in der Ansatzvergrößerung begründet liegen könnten.

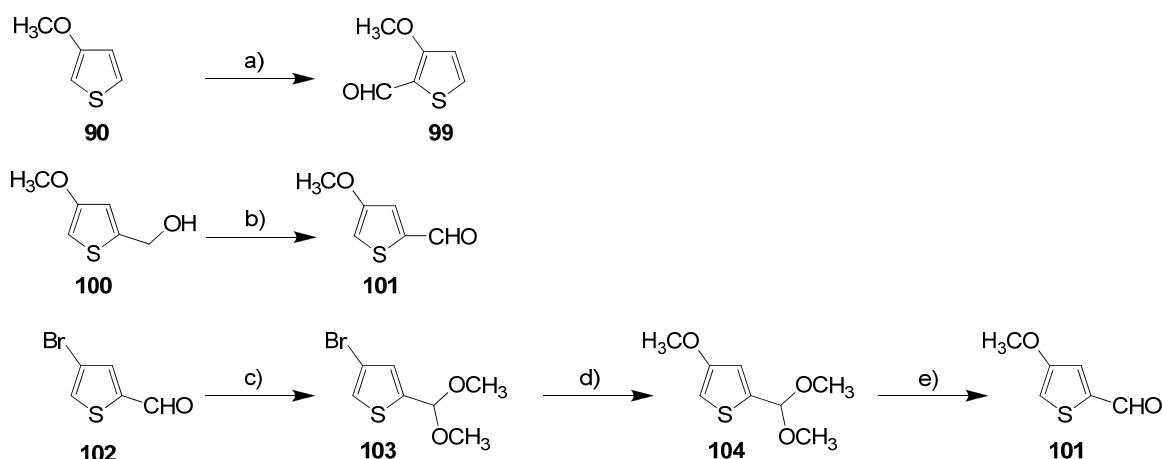
Im Fall des Iodthiophens **18** wurde gegenüber der Literatur eine deutlich verbesserte Synthesemethode für 5-halogenierte 3-Alkoxythiophene entwickelt (Schema 3). BINDER *et al.* beschreiben 4-Ethoxy-2-bromthiophen **87** nur als unerwünschtes, schwer abzutrennendes Nebenprodukt bei der Diethoxylierung von **85** (Schema 18).^[134] ZOTTI *et al.* hingegen beginnen zunächst mit der thermodynamisch kontrollierten Iodierung der 2-Position von **90** zu **91** und anschließender kinetischen Lithiierung mit einer sterisch anspruchsvollen Base zu **92**.^[71] Erwärmung auf Raumtemperatur setzt einen *Halogen-Dance* Mechanismus in Gang, der auf die Bildung der thermodynamisch stabileren Lithiumverbindung **93** abzielte. Anschließend wurde mit Wasser hydrolysiert und **94** erhalten. Im Gegensatz dazu dibromierten KOECKELBERGHS *et al.* zunächst Octoxyverbindung **95** zu **96**.^[135] Danach fand Debromierung der 2-Position über einen Halogen-Metall Austausch zu **97** und anschließender Hydrolyse zum Produkt **98** statt. Die in Schema 3 etablierte Methode bedurfte hingegen nur eines Syntheseschritts und lieferte mit 73 % eine höhere Gesamtausbeute.

Die Bildung des Diiodderivats **19** als Nebenprodukt beruhte dabei anscheinend nicht auf der Bildung einer 2,5-dilithiierten Spezies von **9**, da die vergleichbaren Reaktionen zu **10** und **20** keine analogen difunktionalisierten Strukturen aufwiesen. Auch ein elektrophiler Angriff des Iods auf **18** schien aufgrund des gleichmäßigen Überschusses in den Läufen 1-3 (Tabelle 1) und den sich gleichzeitig veränderten **18/19** Verhältnissen als eher unwahrscheinlich. Vielmehr lag ein *Halogen-Dance* analoger Mechanismus nahe.^[136]



Schema 18: BINDER *et al.*: a) NaOCH₃, CuO, KI, Rückfluss.^[134] ZOTTI *et al.*: b) NIS, DMF, Raumtemp., 2 h, 97 %; c) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, *n*-BuLi, –80 °C, 10 min; d) Raumtemp., 10 min; e) H₂O, 76 %.^[71] KOECKELBERGHS *et al.*: f) NBS, CHCl₃, AcOH, Raumtemp., 59 %; g) *n*-BuLi, Hexan, –80 °C, 30 min; h) H₂O, 93 %.^[135]

Für die 5-Formylierung von 3-Alkoxythiophenen zu **20** führen klassische VILSMEIER-Reaktionen aufgrund der die 2-Position aktivierenden Wirkung der Alkoxygruppe nicht zum Erfolg (**90** zu **99**, Schema 19).^[137] Daher wurde dies über einen einstufige Addition von **9** an *N,N*-Dimethylformamid bewerkstelligt (Schema 3). Diese Reaktionsführung bot gegenüber den in der Literatur beschriebenen Reaktionsequenzen nicht nur zeitliche Vorteile sondern auch fast quantitative Ausbeuten. HUDELSTON *et al.* gehen bei ihrer mindestens fünf Stufen langen Synthese von **101** nicht weiter auf die Reaktionsführung ein und beschreiben lediglich den Alkohol **100** als Zwischenstufe vor der Oxidierung zu **101**.^[138] NAGANUMA *et al.* und AMISHIRO *et al.* beschrieben eine mehrstufige Synthese ausgehend von **102** (Schema 19).^[139,140] Vor der Methoxylierung zu **104** musste die Carbonylfunktion jedoch zuerst als Acetal **103** geschützt werden. Zum Schluss der Synthese wurde durch saure Aufarbeitung entschützt und **101** erhalten.

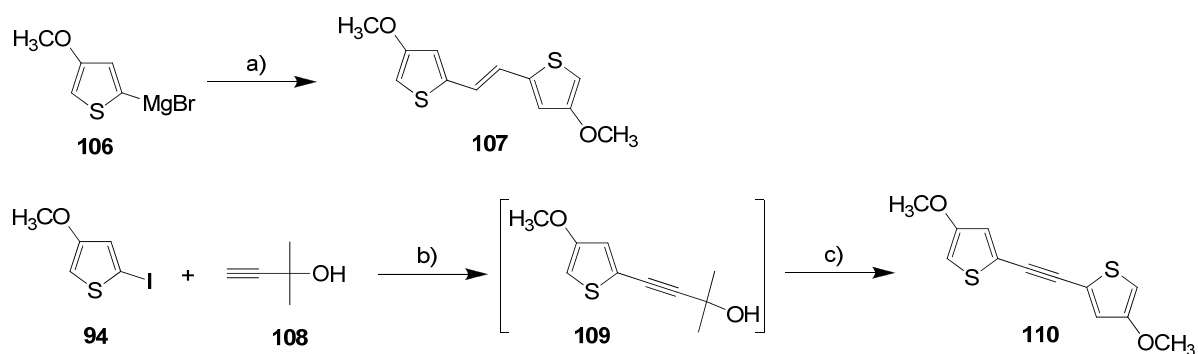


Schema 19: VILSMEIER-Reaktion: a) COCl_2 , DMF, 99 %.^[137] HUDDLESTON *et al.*: b) Oxidation.^[138] NAGANUMA *et al.* und AMISHIRO *et al.*: c) $\text{CH}(\text{OCH}_3)_3$, NH_4Cl , EtOH, 60 °C, 1 h, 100 %; d) NaOCH_3 , CuO, KI, MeOH, 120 °C, 11 h, 67 %; e) 5 M HCl, MeOH, Raumtemp. 15 min, 100 %.^[138,139]

Die Synthese von **22** ($\Sigma_4 = 52$ %) (Schema 4) via GRUBBS-Metathese stellt gegenüber der Literatur eine neue, einfachere und effektivere Darstellungsmethode für 1,2-Bis(4-alkoxythien-2-yl)vinylene dar. YASUDA *et al.* zeigten *E*-Bis(thienyl)vinylene nur als Nebenprodukt in einer Kreuzmetathese nach SCHROCK.^[141] KAWAI *et al.* betonen bei der Homo-Metathese von Vinylthiophen unter Verwendung des GRUBBS-Katalysators erster Generation den äußerst geringen Umsatz.^[142] LERICHE *et al.* setzen den GRUBBS-Katalysator der zweiten Generation zur Ringschlussmetathese bei der Synthese von Vinylendioxythiophen (VDOT) ein.^[143] Das Vorhandensein des *E*-Isomers von **22** kann allerdings nur argumentativ begründet werden. So zeigt der CHAUVIN-Mechanismus der Metathese hohe Reversibilität und sollte bei Reaktionsführung unter Rückflussbedingungen das thermodynamisch stabilere *E*-Isomer rechtfertigen.

Ein alternativer Zugang zu **22** ließe sich auf ELSENBAUMER *et al.* zurückführen. Sie beschreiben **107**, lassen allerdings Details zur Reaktionsführung auch in späteren Veröffentlichungen aus (Schema 20).^[56,57,144,145] Es ist durch den Vergleich mit anderen von ELSENBAUMER *et al.* publizierten Strukturen wahrscheinlich anzunehmen, dass die Synthese von **107** über die GRIGNARD-Verbindung **106** und 1,2-Dichlorvinyl in einer KUMADA-Kupplung erfolgt ist. Alternativ wäre auch eine MCMURRY-Kupplung mit **101** denkbar.

Die Darstellung des 1,2-Bis(4-alkoxythien-2-yl)ethynyls **25** ($\Sigma_5 = 46$ %) über eine SONOGASHIRA-Kupplung bietet gegenüber der Synthesestrategie von ZOTTI *et al.*, die über das Alkinol **109** zu **110** gelangen, gravierende Vorteile in der Ausbeute.^[71,146]

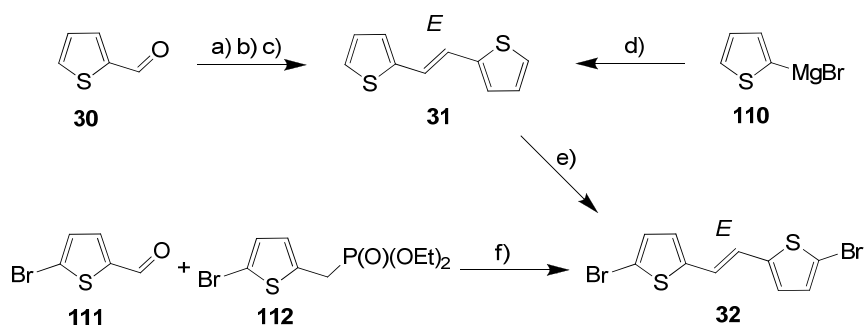


Schema 20: a) ELSSENBAUMER *et al.*: ClCH=CHCl , $\text{NiCl}_2(\text{dppp})_2$.^[57,58,144] ZOTTI *et al.*: b) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI , Benzol, 5.5 M NaOH, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5^+\text{Cl}^-$, Raumtemp., 50 h; c) **94**, 70-80 °C, 50 h, 31 %.^[71,146]

Die Phenylenverbindung **27** ($\Sigma_1 = 97\%$) wurde fast quantitativ aus den Edukten **10** und **26** erhalten (Schema 6).

1,2-Bis(thienyl)vinylen **31** konnte über eine WITTIG-Reaktion typischerweise als *E/Z*-Isomerengemisch in einer Ausbeute von 85 % erhalten werden (Schema 7). Da die darauf folgende α -Dibromierung in 78 % Ausbeute verlief und **32** vollständig *trans* isomerisierte, wurde auf eine Reaktionsführung mit abschließender Isomerisierung durch Iod nach ARCHER *et al.* verzichtet (Schema 21 a)).^[147,148] Begründet lag die Isomerisierung von *E/Z*-**31** zu *E*-**32** durch NBS im intermediär auftretendem, resonanzstabilisierten Kation, welches die sterische Fixierung der Doppelbindung aufhebt und somit das Gleichgewicht in Richtung des thermodynamisch stabileren *trans*-Produkts verschiebt. Aufgrund der guten Ausbeute sowie der einfachen Reaktionsführung wurde auch nicht den selektiveren McMURRY-Kupplungen, HORNER-EMMONS-Reaktionen oder KUMADA-Kupplungen zu **31** Vorzug gegeben (Schema 21 b)-d)).^[149-153] Alternative Wege zu **32** wie die Bromierung nach FUJI *et al.* oder die HORNER-EMMONS-Reaktion nach NOTARAS *et al.* kamen zum einen wegen der Toxizität von 1,1,2,2-Tetrabromethan und zum anderen wegen der allgemein niedrigeren Ausbeuten nicht in Frage.^[148,154] Letztendlich konnten aus **32** die Zielstrukturen **33** ($\Sigma_3 = 50\%$) und **34** ($\Sigma_3 = 46\%$) in guten Ausbeuten erhalten werden.

Die Darstellung der 3'-(Arylvinylen)terthiophene **40** ($\Sigma_5 = 40\%$), **43** ($\Sigma_5 = 35\%$) und **44** ($\Sigma_5 = 37\%$) gelang ohne größere Komplikationen mit Phosphonat **38** als verbindendem Zentralelement in guten Gesamtausbeuten.



Schema 21: ARCHER *et al.*: a) 1) (Thien-2-yl)methylphosphoniumbromid, *n*-BuLi, THF, 0 °C, 2 h; 2) **30**, Raumtemp., 4 h; 3) I₂, Toluol, Rückfluss, 46 %.^[147,148] McMURRY-Kupplung: b) TiCl₄/Zn, THF, Rückfluss, 4 h, 85 %.^[149,150] HORNER-EMMONS-Reaktion: c) Diethyl-(2-thienyl)methylphosphonat, NaH, DME, Rückfluss, 3 h, 94 %.^[150,151,152] KUMADA-Kupplung: d) ClCH=CHCl, NiCl₂(dppp)₂, Et₂O, Rückfluss, 2 h, 90 %.^[153] FUJI *et al.*: e) 1) *n*-BuLi, TMEDA, THF, -70 °C; 2) Br₂CH-CHBr₂, 48 %.^[148] NOTARAS *et al.*: f) NaH, DME, 60 °C, 25 min, 58 %.^[154]

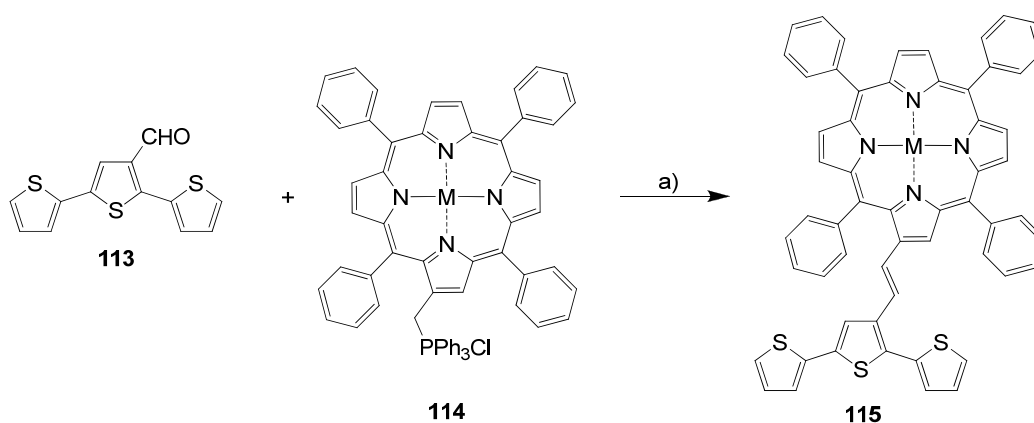
Grund für die Ausbeutediskrepanz bei der Synthese von 5,15-Diphenylporphyrin **48** könnte die Verwendung von Dichlormethan in HPLC-Qualität gewesen sein. Während die Literatur frisch destilliertes - und wahrscheinlich wasserfreies - Dichlormethan beschreibt, wurde aus Kosten- und Zeitgründen auf HPLC-Qualität (0.009 % H₂O) zurückgegriffen.^[121] Enthaltene Wasser wäre in der Lage, den kationischen Reaktionsmechanismus zu unterbrechen und somit die Menge der Nebenprodukte zu erhöhen.

Nachfolgende Metallinsertionen zu den Nickel-, Kupfer- und Zinkporphyrinen **49**, **53** und **57** erfolgten in hohen Ausbeuten. Während die Formylierung zu **50** erfolgreich verlief, konnten die Literaturausbeuten beim analogen Kupfer-Formylporphyrin **54** in mehreren Versuchen aus ungeklärten Gründen nicht erhalten werden. BUCHLER *et al.* erwähnen Formylierungsschwierigkeiten nur für die strukturell ähnlichen 5,10,15,20-(Tetraphenyl)metalloporphyrine mit Zink und Cobalt als Metallkern, nicht bei Kupfer.^[155] Aufgrund der bekannten Schwierigkeiten wurden bei den Zink- und Cobaltendverbindungen **61** und **64** die beschriebenen Umwege beschritten (Schema 13, Schema 14).

Die mit den Formylporphyrinen **50**, **53**, **58** und **59** vollzogenen HORNER-EMMONS-Reaktionen lieferten gute Ausbeuten zu den *E*-(2,5-Dibromthien-3-yl)vinilenporphyrinen **51** (70 %), **55** (74 %), **60** (70 %) und **62** (60 %). Bei der Darstellung der metallfreien Verbindung **62** musste allerdings im Gegensatz zu **51**, **55** und **60** die Reaktionsführung unter Rückfluss stattfinden, da bei Raumtemperatur kein Umsatz zu beobachten gewesen ist. Die Ursache schien eine gegenüber der Carbonylfunktionen verminderte Donoreigenschaft des Porphyrins zu sein, die der oxophilen Triebkraft der Reaktion entgegen stand. Bestärkt wurde diese

Annahme durch die rasche Umsetzung des elektronenreichen Triphenylaminaldehyds **41** bei Raumtemperatur (Schema 10). Wurde der Elektronendruck vermindert, z.B. bei **20**, so musste die Reaktion wieder unter Rückfluss stattfinden (Schema 9). Obwohl für **55** die *E*-Konfiguration nicht mittels ^1H -NMR Spektroskopie bestätigt werden konnte, ist aufgrund des Reaktionsmechanismus und dem Vergleich mit anderen durchgeführten HORNER-EMMONS-Reaktionen ähnlicher Strukturen davon auszugehen. Letztendlich konnten durch SUZUKI-Kupplungen - und im Fall des Cobalts einer zusätzlichen abschließenden Metallinsertion - die Zielverbindungen **52** ($\Sigma_6 = 9\%$), **56** ($\Sigma_6 = 6\%$), **61** ($\Sigma_8 = 4\%$) und **64** ($\Sigma_8 = 4\%$) in akzeptablen Gesamtausbeuten erhalten werden. Für **52** wurde zudem die Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 15).

Alle vier Verbindungen (**52**, **56**, **61**, **64**) stellten nach COLLIS *et al.* Vertreter des lateralen Anbindungskonzepts dar, unterschieden sich aber von den bereits beschriebenen Thiophen/Porphyrin-Hybridstrukturen vor allem durch ihren Anknüpfungspunkt.^[79] Während COLLIS *et al.* im Fall von **115** über die β -Position anknüpften (Schema 22), geschah dies bei **52**, **56**, **61** und **64** über die *meso*-Position. Zudem wurde eine vorteilhaftere Reaktionsführung über die *trans*-selektive HORNER-EMMONS-Reaktion gewählt, während das von COLLIS *et al.* benutzte WITTIG-Protokoll über das Terthiopen **113** und das Phosphoniumsalz **114** eine abschließende Photoisomerisierung des resultierenden Isomerengemischs erforderte.



Schema 22: COLLIS *et al.*: a) DBU, CH_2Cl_2 , Rückfluss, $h\nu$, 15 h, 70 %.^[79]

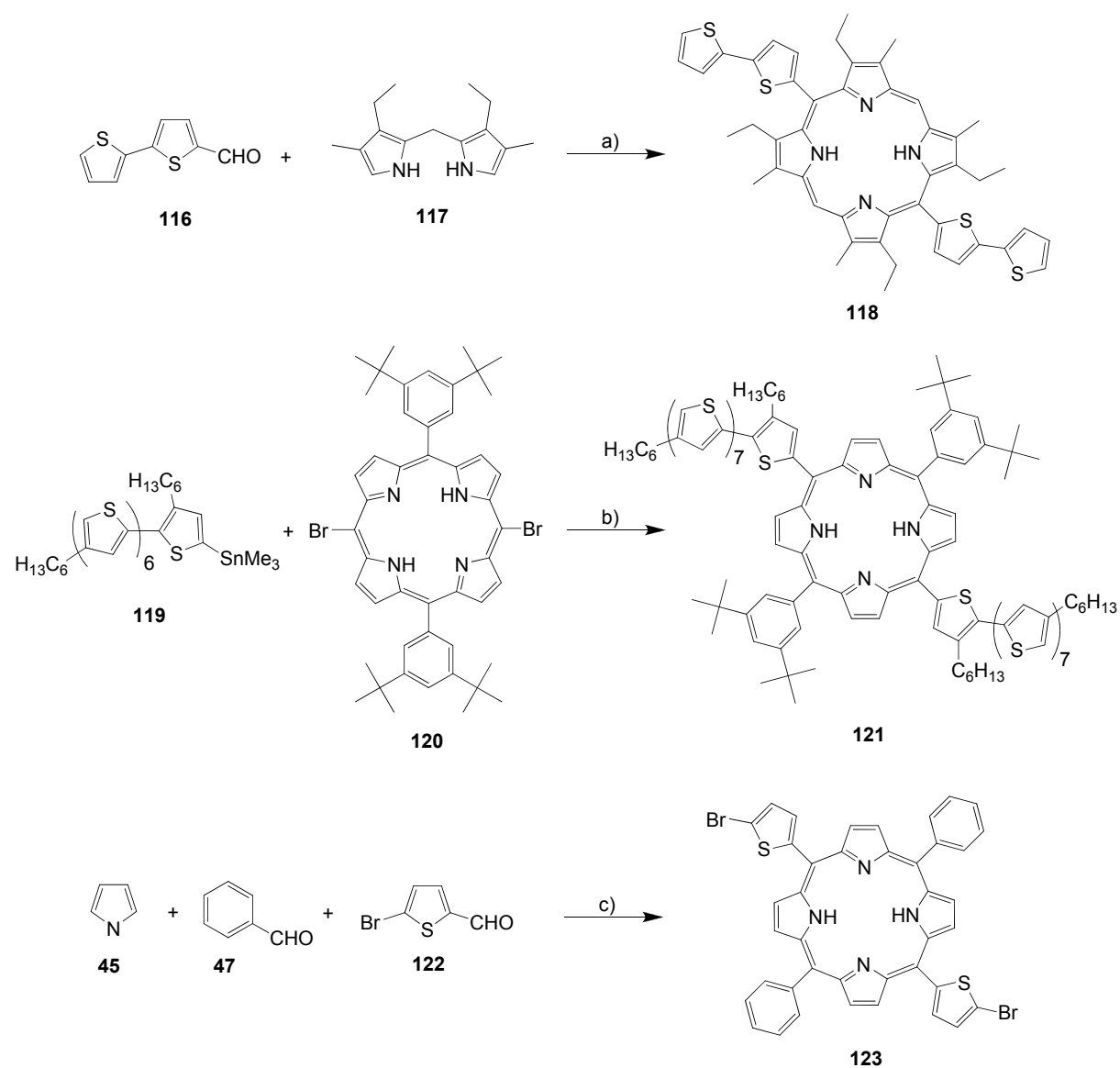
Die Verfolgung des linearen Anbindungskonzepts für Thiophen/Porphyrin-Hybridstrukturen wurde ebenfalls auf Basis des 5,15-Diphenylporphyrins durchgeführt, da die freien *meso*-Positionen eine lineare Funktionalisierung erlaubten. Die Zielverbindungen **71** ($\Sigma_5 = 18\%$), **72** ($\Sigma_5 = 18\%$), **73** ($\Sigma_5 = 19\%$), **74** ($\Sigma_5 = 16\%$), **75** ($\Sigma_7 = 16\%$), **76** ($\Sigma_7 = 16\%$),

77 ($\Sigma_7 = 9 \%$), **78** ($\Sigma_7 = 13 \%$), **79** ($\Sigma_9 = 7 \%$), **80** ($\Sigma_9 = 8 \%$), **81** ($\Sigma_9 = 6 \%$) und **82** ($\Sigma_9 = 7 \%$) konnten in guten Gesamtausbeuten erhalten werden.

Die Darstellung der Grundstrukturen **66**, **68** und **70** erfolgte an der freien Porphyrinbase. Die Insertion des Metalls - Nickel, Kupfer, Zink oder Cobalt - konnte somit im letzten Schritt stattfinden, so dass eine Festlegung auf das Zielmolekül nicht schon im ersten Schritt der Syntheseroute getroffen werden musste und die Anzahl an Zwischenprodukten gering gehalten werden konnte. Zudem stellte die Bromierung in Gegenwart eines metallierten Porphyrins wie bei **83** gezeigt generell ein Problem dar. Die Ursache könnte in der elektronreichen, aktivierten Natur des Porphyrinatokomplexes liegen.

Im Gegensatz zu den bisher literaturbekannten Darstellungsweisen von 5,15-Thienylporphyrinen bot der beschrittene, sukzessive Thiophenkettenaufbau den Vorteil schnell zugänglicher, diversifizierter Seitenketten, die nicht schon im Vorfeld als komplette Einheit wie bei CHEN *et al.* oder KREBS *et al.* synthetisiert werden mussten (Schema 23).^[90,156] Ein Multikomponentenzugang nach ROCHFORD *et al.*, bei dem **123** als eines von sechs Produkten isoliert wurde, galt als nicht praktikabel.^[157]

Das Ergebnis, dass die Metallierung zu **83** kontrollierter, milder Bedingungen bedurfte, könnte die Folge einer Oxidations- oder Insertionsreaktion mit Ni^{2+} , bzw. Ni^0 sein, die bei hohen Temperaturen auftritt und so zu Nebenprodukten führt.



Schema 23: CHEN *et al.*: a) TFA, ACN, Raumtemp., 2 h, 65 %.^[90] KREBS *et al.*: b) STILLE-Reaktion, 15 %.^[156] ROCHFORD *et al.*: c) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 , 12 h, 8 %.^[157]

5 Analytische Ergebnisse

5.1 Cyclovoltammetrie

Zur Bestimmung des Oxidationspotentials und zur Einschätzung des Polymerisationsverhaltens wurden Cyclovoltammetrierversuche an den synthetisierten Endprodukten durchgeführt. Diese fanden aus Gründen der schlechten Löslichkeit von Porphyrinen in Acetonitril ausschließlich in Dichlormethan als Lösemittel statt. Um direkt vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurden auch die rein thiophenbasierten Monomere in diesem Lösemittel vermessen. Eine Übersicht über alle vermessenen Monomere und Referenzen, sowie ihre experimentell bestimmten HOMO-Niveaus findet sich in Tabelle 5 auf Seite 57.

Die Terthiophene **14-17** zeigten ein irreversibles Oxidationsverhalten. Im Fall der endständigen EDOT-Einheiten (**16, 17**) war gegenüber den Hexoxythienyl-Resten (**14, 15**) eine Verschiebung des ersten Oxidationspeaks um 220-250 mV zu niedrigeren Potentialen erkennbar. Phenylsubstitution (**15, 17**) schien gegenüber den Hexylgruppen (**14, 16**) keinen gravierenden Einfluss auf das Oxidationsverhalten zu nehmen, da sich lediglich Verschiebungen im Bereich von 20-50 mV zu höheren Potentialen zeigten. Innerhalb von 45 Zyklen verlief das Polymerwachstum allgemein sehr schnell und nicht destruktiv. Es entwickelten sich breite Redoxwellen mit hoher Symmetrie (Abb. 16).

Für die vinylen-, ethylen- und phenylensubstituierten Monomere **22, 25** und **27** war ebenfalls ein irreversibles Oxidationsverhalten zu beobachten (Abb. 17). Zudem wiesen sie den *crossover*-Effekt auf. In der Reihe hatte **22** mit 1.22 V den am niedrigsten liegenden ersten Oxidationspeak. Die Phenylengruppe (**27**) erhöhte diesen um 150 mV, die Dreifachbindung (**25**) um 260 mV. Für **22** und **27** konnte ein schnelles und stabiles Polymerwachstum sowie resultierende, symmetrische Redoxwellen beobachtet werden. Bei **25** war für die gewählten Polymerisationsbedingungen (45 Zyklen, -0.75 V-1.75 V) das Polythiophen Paradoxon zu beobachten, welches sich im Kollabieren der Peakströme äußerte.

Die gegenüber **22** um zwei Thiopheneinheiten erweiterte Verbindung **33** ließ sich bei einem niedrigeren Potential von 1.00 V irreversibel oxidieren (Abb. 18). Substitution der Hexoxythienyl-Einheit gegen EDOT (**34**) führte zu einer weiteren Absenkung des ersten Oxidationspotentials um 220 mV auf 0.78 V. Beide Polymerisationen liefen schnell ab und zeigten die Entstehung breiter, symmetrischer Redoxwellen.

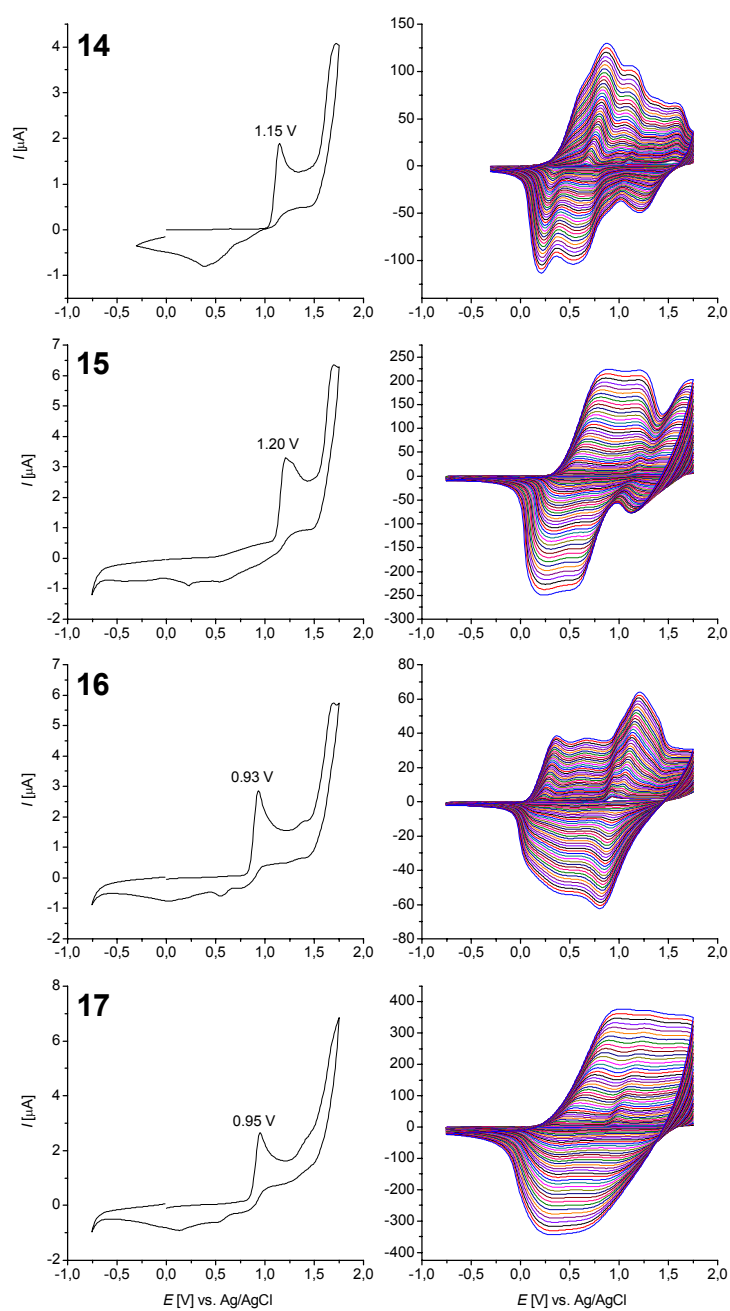


Abb. 16: CV-Kurven von 14-17 – links: 1. Zyklus; rechts: 45 Zyklen Multisweep-Experiment.

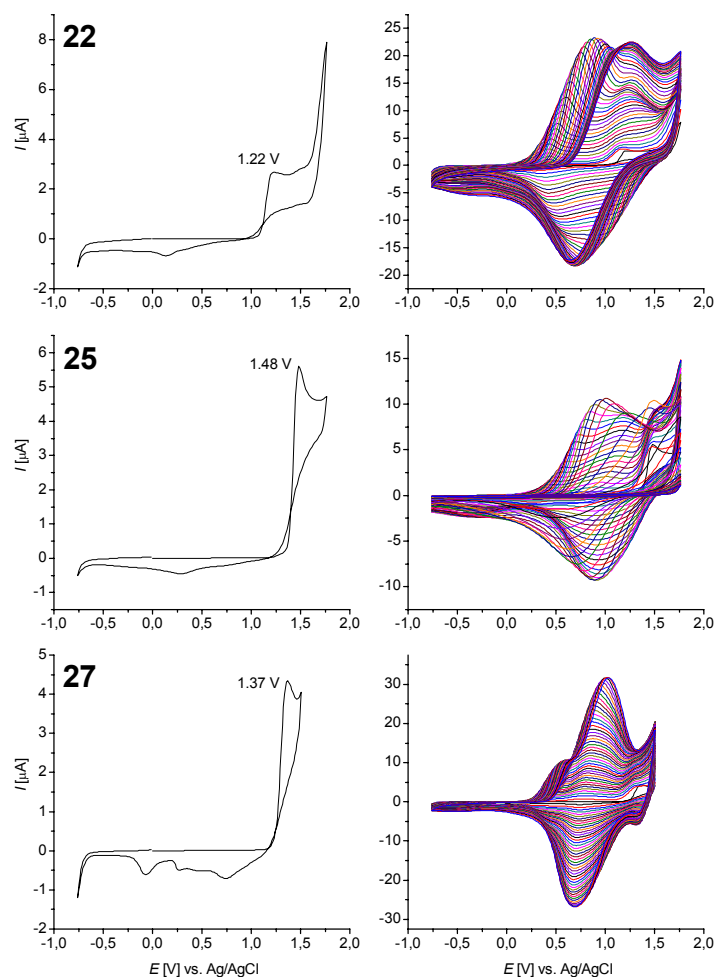


Abb. 17: CV-Kurven von 22, 25 und 27 – links: 1. Zyklus; rechts: 45 Zyklen Multisweep-Experiment.

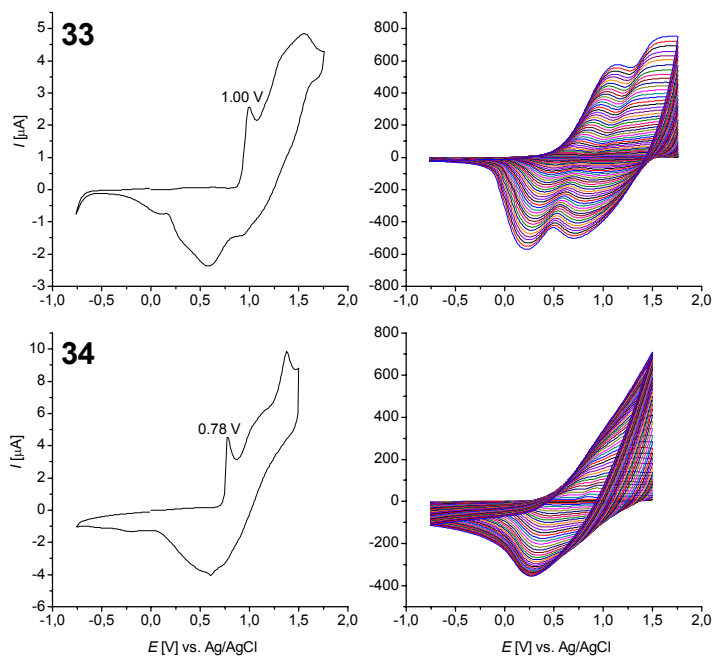


Abb. 18: CV-Kurven von 33 und 34 – links: 1. Zyklus; rechts: 45 Zyklen Multisweep-Experiment.

Die über eine Vinylseitenkette funktionalisierten Terthiophene **40**, **43** und **44** zeigten allesamt ein irreversibles Oxidationsverhalten (Abb. 19). Im Fall von **40** lag der erste Oxidationspeak bei 1.18 V. Wurde (3-Hexoxythienyl)vinylen gegen (4-(Diphenylamino)phenyl)vinylen ersetzt, so erniedrigte sich für **43** nicht nur der erste Oxidationspeak um 200 mV auf 0.98 V, sondern es erschien auch noch eine zweite, reversible Oxidation bei 1.23 V. Endständige EDOT-Einheiten verringerten das Oxidationspotential bei **44** um weitere 100 mV gegenüber **43**. Wiederum war eine zweite, reversible Oxidation bei 1.27 V erkennbar. Alle drei Polymerisationen liefen anfangs schnell ab. Im Gegensatz zu den Triphenylamin funktionalisierten Terthiophenen **43** und **44** führten die oxidativen Bedingungen für **40** im Verlauf der Polymerisation allerdings zur Überoxidation des Polymers und zum Kollaps der anwachsenden Peakströme. Die sich bei **43** und **44** verbreiternden Redoxwellen zeigten Symmetrie.

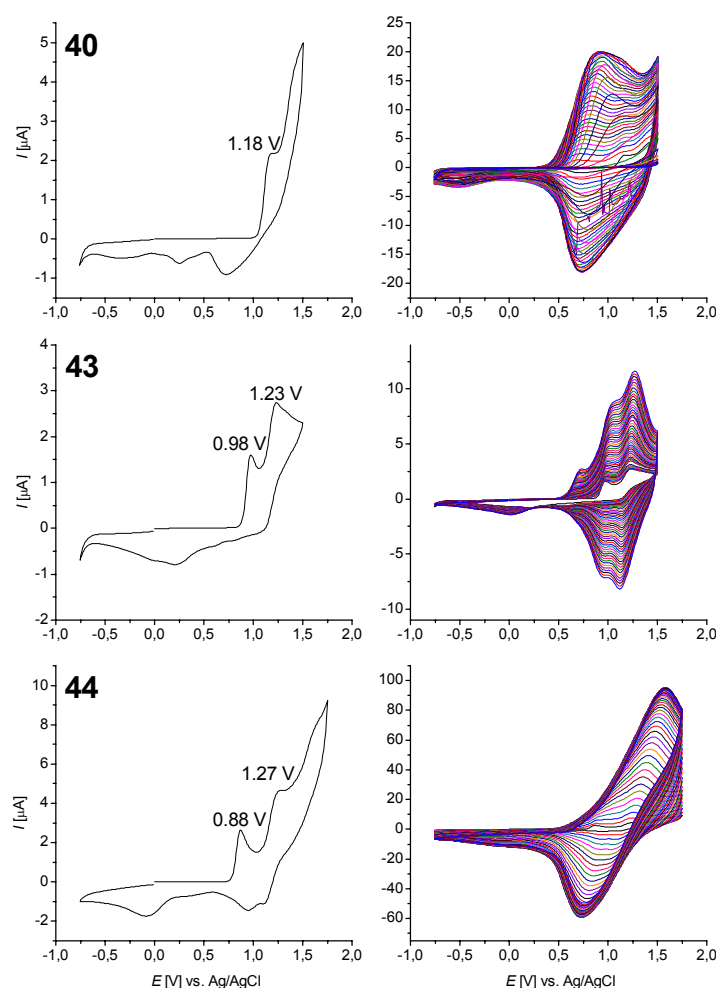


Abb. 19: CV-Kurven von **40**, **43** und **44** – links: 1. Zyklus; rechts: 45 Zyklen Multisweep-Experiment.

Laterale Anbindung von Metalloporphyrin-Einheiten über eine Vinylseitenkette an Terthiophene führte im Fall von **52**, **56**, **61** und **64** zu komplexeren Cyclovoltammogrammen (Abb. 20). Um genauere Aussagen über die Oxidationsprozesse treffen zu können, wurde das Polymerisationsverhalten daher auch bei veränderten oxidativen Umkehrpotentialen untersucht, vor allem im Bereich des ersten Oxidationspeaks.

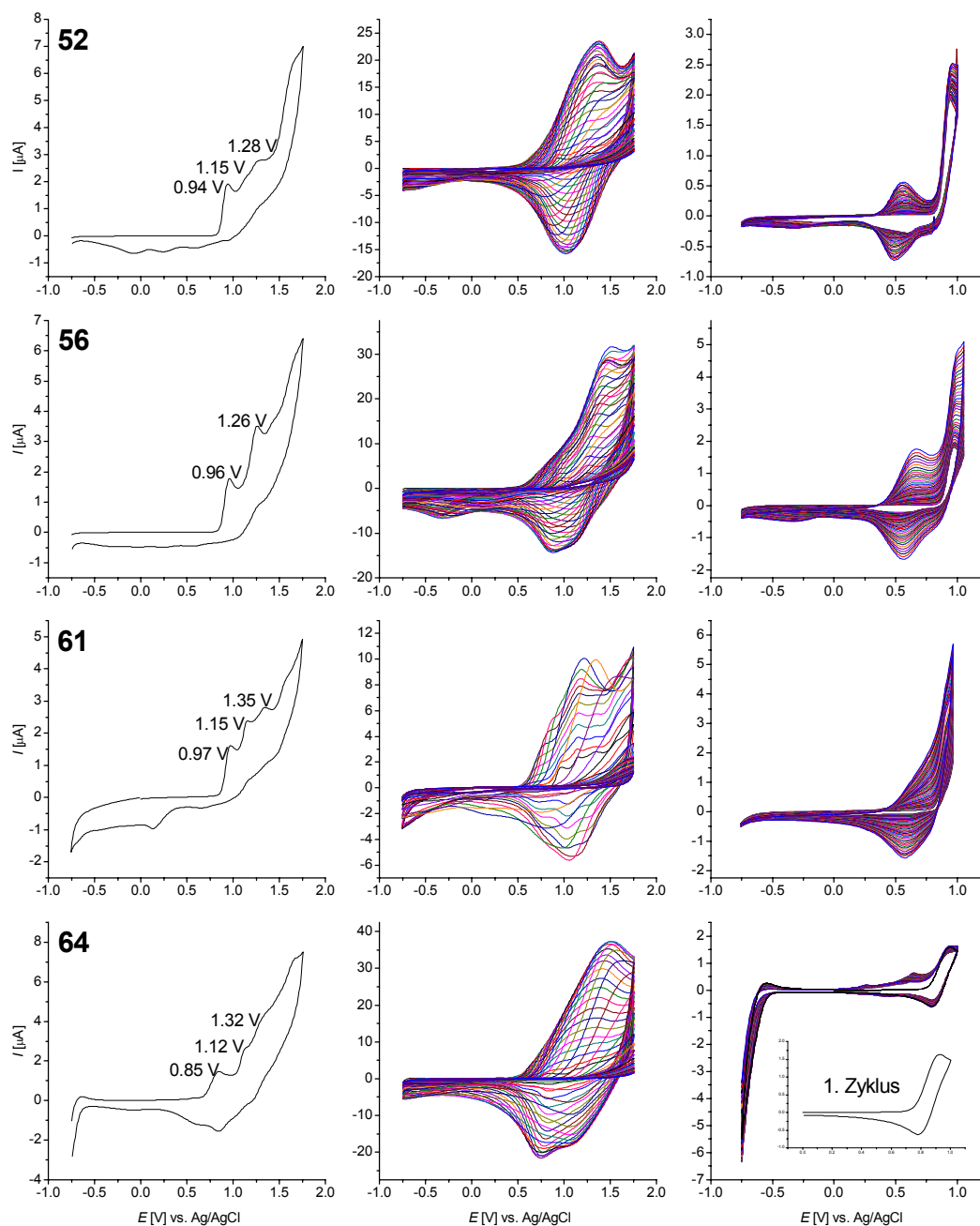


Abb. 20: CV-Kurven von **52**, **56**, **61** und **64** – links: 1. Zyklus; Mitte: 45 Zyklen Multisweep-Experiment; rechts: 45 Zyklen Multisweep-Experiment mit Umkehrpotential hinter dem ersten Oxidationspeak.

Die Verbindungen **52**, **56** und **61** zeigten einheitlich einen irreversiblen ersten Oxidationspeak bei 0.94-0.97 V. Darauf folgte eine zweite und bei **52** und **61** sogar eine dritte Oxidation im Bereich zwischen 1.15 V und 1.35 V. Das Cobaltporphyrin **64** unterschied sich deutlich durch seine erste Oxidation bei 0.85 V, besaß aber ebenfalls weitere Oxidationen im Bereich von 1.12 V-1.32 V.

Alle vier Verbindungen wiesen bei Umkehrpotentialen von 1.75 V ein Polymerisationsverhalten mit Überoxidation des abgeschiedenen Materials und kollabierende Peakströme auf. Dabei trat für **52**, **56** und **61** die Polymerisationsreaktion auch bei weniger oxidativen Umkehrpotentialen im Bereich des ersten Oxidationspeaks ein, wobei sie hingegen bei **64** fast vollständig ausblieb. Der erste Oxidationsprozess stellte sich bei **64** als reversibler Prozess heraus.

Im Fall der linearen Einbindung des Porphyrins in die Thiophenkette zeigte sich für die Verbindungen **71-74** erneut, dass die Nickel-, Kupfer- und Zinkverbindungen vergleichbare Oxidationsverhalten aufweisen (Abb. 21). Ihr erster Oxidationspeak lag bei 1.12-1.23 V und war irreversibel. Darauf folgte ein zweiter Oxidationsbereich bei 1.34-1.57 V. Für das Zinkporphyrin zeigte sich noch eine dritte Oxidation bei 1.63 V. Beim Cobaltporphyrin **74** war der erste Oxidationspeak reversibel und lag mit 0.97 V im Vergleich zu **71-73** etwa 150-260 mV niedriger. Danach schlossen sich zwei Oxidationen bei 1.27 V und 1.59 V an. Bezüglich eines guten und schnellen Polymerwachstums waren die beiden einzelnen Hexoxythiophen-Einheiten an der Peripherie aller vier Verbindungen nicht ausreichend, denn das Anwachsen der Peakströme im Multisweep-Experiment verlief nur sehr langsam. Auch die Ausbildung breiter Redoxwellen wie im Fall der zuvor vermessenen Thiophene wurde nicht beobachtet. Nach Reduzierung des Umkehrpotentials auf den Wert des ersten Oxidationspotentials zeigte sich auch hier deutlich, dass kein Polymerisationsverhalten eintrat. Während für das Nickel- und Kupferporphyrin die Oxidation irreversibel zu bleiben schien, deutete sich beim Zinkderivat **73** eine gewisse Reversibilität durch einen korrespondierenden Reduktionspeak an. Für **74** blieb die Oxidation reversibel.

Die Einführung einer Dreifachbindung zwischen Nickelporphyrin und Thiophen zeigte im Fall von **84** nicht nur, dass beide Oxidationsbereiche im Vergleich zu **71** abgesenkt werden und sich dabei annähern, sondern auch, dass die Polymerisation schnell abläuft. Es bildeten sich durch das Polymerwachstum breite Redoxwellen aus, deren Ströme kontinuierlich anstiegen.

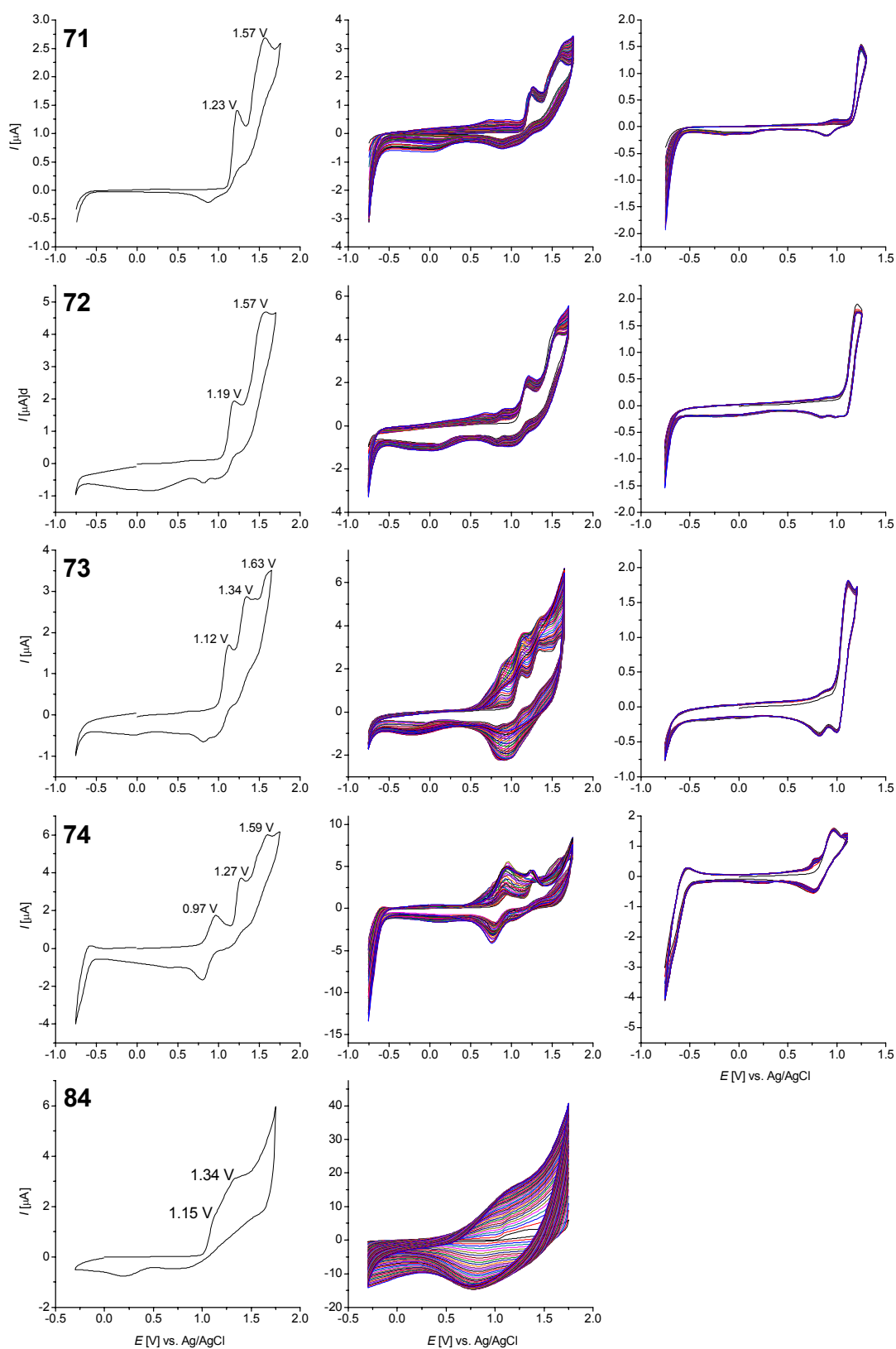


Abb. 21: CV-Kurven von 71-74 und 84 – links: 1. Zyklus; Mitte: 45 Zyklen Multisweep-Experiment; rechts: 45 Zyklen Multisweep-Experiment mit Umkehrpotential hinter dem ersten Oxidationspeak.

Die Erweiterung der beiden Thiophenreste durch jeweils eine weitere Hexoxythiophen-Einheit führte bei den Verbindungen **75-77** zu einer Absenkung des ersten Oxidationspeaks auf 1.04-1.09 V (Abb. 22). Dieser war in allen drei Fällen irreversibel. Es zeigten sich zwei weitere Oxidationen mit reversiblen Charakter im Bereich von 1.37-1.74 V. Für das Cobaltderivat **78** wurde erneut eine erste, reversible Oxidation bei 0.96 V gemessen. Darauf folgten weitere Oxidationen zwischen 1.20 V und 1.55 V. Das Polymerisationsverhalten war für alle vier Verbindungen gegenüber **71-74** verbessert. Das Wachstum der Peakströme erfolgte zwar langsam, aber konstant. Auch nach Verringerung des Umkehrpotentials auf den Bereich des ersten Oxidationspotentials war leichtes Polymerwachstum noch in allen Fällen zu beobachten.

Wurde die Porphyrinperipherie mit zwei Tris(hexoxy)terthiophenen funktionalisiert, so verringerte sich das erste Oxidationspotential nochmals und lag für die Fälle **79-82** im Bereich von 0.80-0.89 V (Abb. 23). Weitere Oxidationen zwischen 1.25 V und 1.74 V mit teilweise reversiblen Charakter folgten. Beim Cobaltkomplex **82** war auffällig, dass die erste Oxidation aus einem Signal mit zwei Maxima bei 0.83 V und 0.93 V bestand. Zudem zeigte sich die zuvor bei den Cobaltkomplexen **74** und **78** beobachtete Reversibilität nicht mehr. Alle vier Komplexe wiesen innerhalb von 45 Zyklen gutes Polymerwachstum mit sich entwickelnden, breiten Redoxwellen auf. Auch die Reduzierung des Umkehrpotentials im oxidativen Bereich auf die Höhe des ersten Oxidationspeaks führte weiterhin zu gutem Polymerwachstum.

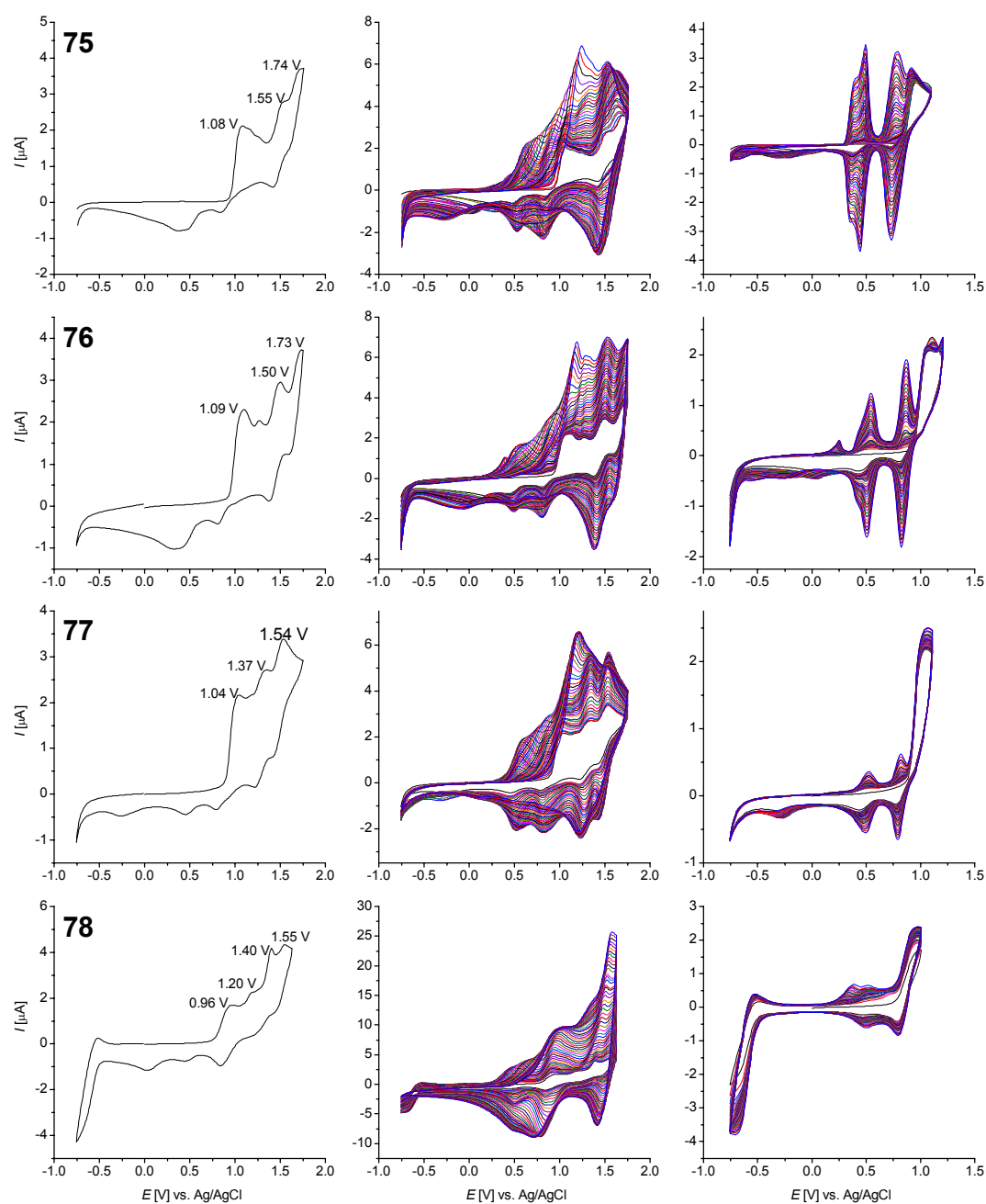


Abb. 22: CV-Kurven von **75-78** – Links: 1. Zyklus; Mitte: 45 Zyklen Multisweep-Experiment; Rechts: 45 Zyklen Multisweep-Experiment mit Umkehrpotential hinter dem ersten Oxidationspeak.

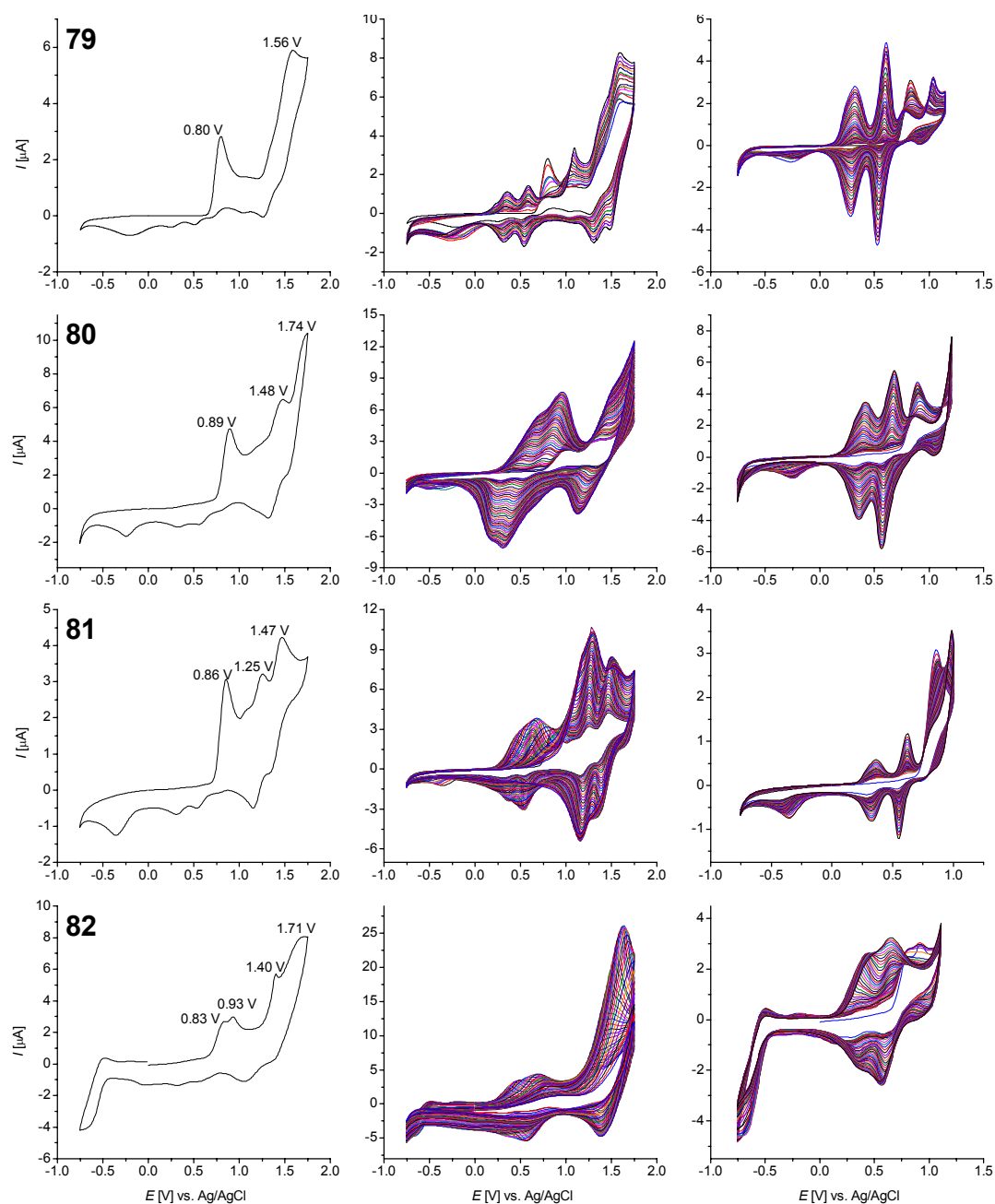


Abb. 23: CV-Kurven von 79-82 – Links: 1. Zyklus; Mitte: 45 Zyklen Multisweep-Experiment; Rechts: 45 Zyklen Multisweep-Experiment mit Umkehrpotential hinter dem ersten Oxidationspeak.

5.2 Absorptionsspektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie wurde nicht nur durchgeführt, um den Nachweis über gewünschte Produkte zu erbringen, sondern auch um Aussagen über Planarität und Konjugation sowie elektronenziehende und -schiebende Effekte innerhalb eines Moleküls treffen zu können. Hierfür wurden in erster Linie die längstwelligen Absorptionsbanden herangezogen. Die Messungen fanden aufgrund der allgemein eher schlechten Löslichkeit von Porphyrinen und zur besseren Vergleichbarkeit ausschließlich in Dichlormethan statt.

In der Reihe der Terthiophene **14-17** wurde eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima beobachtet, wenn endständige Hexoxythiophen-Einheiten (**14**, **15**) gegen EDOT (**16**, **17**) ausgetauscht wurden (Abb. 24). Phenylsubstitution zeigte gegenüber zwei Hexylgruppen nur im Fall von **15** Hypsochromie.

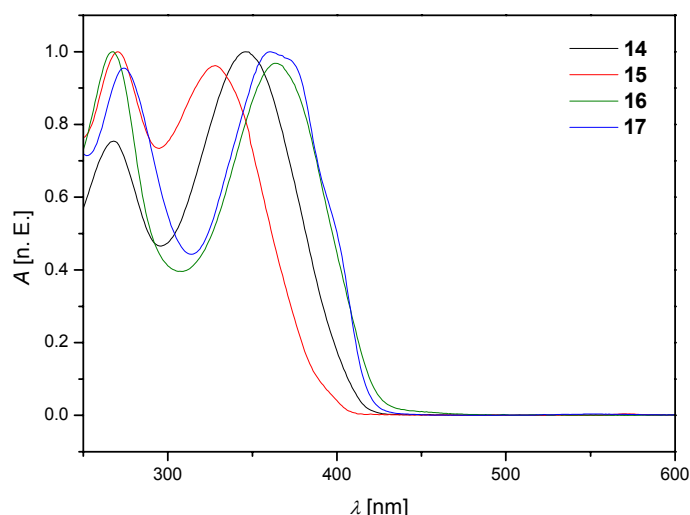


Abb. 24: Absorptionsspektren der Terthiophene **14-17**.

Für die vinylen-, ethylen- und phenylsubstituierten Verbindungen **22** (358 nm), **25** (330 nm), **27** (343 nm), **33** (427 nm) und **34** (436 nm) zeigte sich, dass eine Doppelbindung zwischen zwei Hexoxythiophen-Einheiten das Maximum gegenüber einer Phenyleinheit um 15 nm und gegenüber der Ethinylengruppe um 28 nm bathochrom verschiebt (Abb. 25). Bei der Erweiterung durch zwei Thiophenringe konnte von **22** zu **33** eine Rotverschiebung um 69 nm beobachtet werden. Das EDOT-Analogon **34** wies ein um weitere 9 nm längerwelliges Absorptionsmaximum auf.

Wurden Hexoxythiophen- und Triphenylamin-Einheiten über eine Vinylseitenkette an ein Terthiophengrundgerüst angeknüpft, so zeigten sich gegenüber den Terthiophenen **14** und **16** nur marginale Auswirkungen (Abb. 26). Verbindung **40** (346 nm) wies gegenüber **14**

(346 nm) keine Verschiebung auf. Durch Triphenylaminanbindung wurde bei **43** (368 nm) das Absorptionsmaximum gegenüber **14**, bzw. **40** bathochrom verschoben. Substitution der Hexoxythiopen-Einheiten gegen EDOT bewirkte für **44** (365 nm) im Vergleich zu **43** keinen Effekt. Gegenüber **16** (365 nm) zeigte sich ebenfalls keine Veränderung.

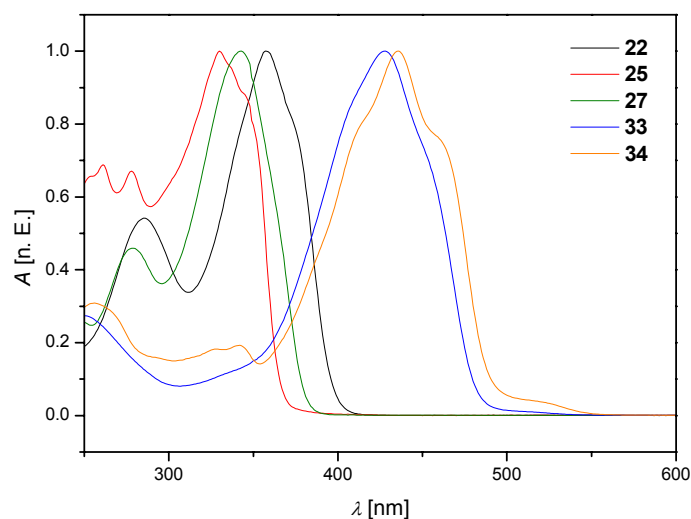


Abb. 25: Absorptionsspektren der vinyl-, ethinyl- und phenylsubstituierten Verbindungen **22**, **25**, **27**, **33** und **34**.

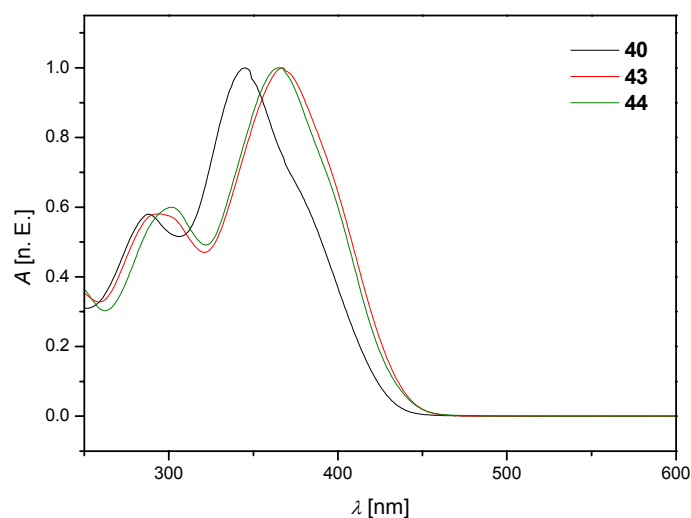


Abb. 26: Absorptionsspektren der durch eine (Aryl)vinylseitenkette funktionalisierten Verbindungen **40**, **43** und **44**.

Alle lateral an Terthiophen angeknüpften Porphyrine **52**, **56**, **61**, **63** und **64** zeigten im UV/Vis-Spektrum die für Porphyrine typischen Banden (Abb. 27).^[131,132,158] Die freie Base **63** wies neben der intensivsten Bande, der B-Bande oder auch Soret-Bande genannt, zudem vier Q-Banden auf. Nach Metallierung bestätigten sich für die Porphyrine **52**, **56**, **61** und **64** zwei

Q-Banden. Dabei war die Intensität der β -Bande gegenüber der α -Bande stets höher. Im Mittel war ein Verhältnis von $\alpha/\beta = 1:1.8$ vorzufinden (Tabelle 4, S. 53). Für alle fünf Porphyrine zeigte sich für die Soret-Banden lediglich eine marginale Verschiebung in einem schmalen Bereich von 8 nm. Ihre Halbwertsbreiten lagen bei 36-57 nm. Wesentlich mehr wurden die α - und β -Banden durch die verschiedenen Metallkerne beeinflusst. Hier erstreckten sich die α -Banden über einen Bereich von 20 nm, die β -Banden hingegen sogar über 30 nm.

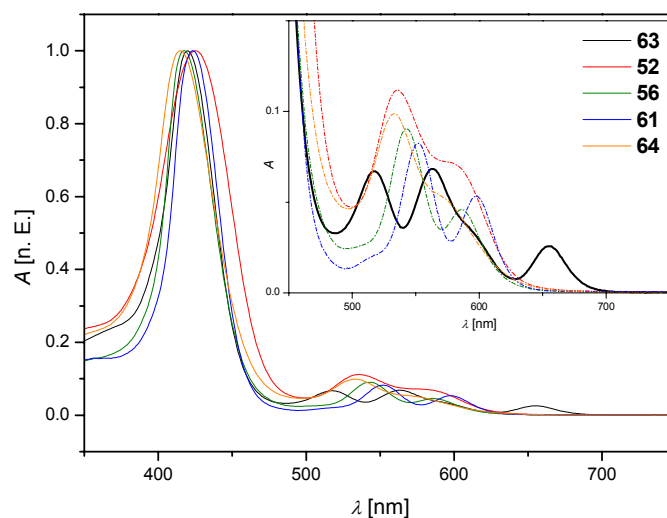


Abb. 27: Absorptionsspektren der lateral durch Diphenylporphyrin funktionalisierten Terthiophene **52**, **56**, **61**, **63** und **64**.

Auch die durch Hexoxythienyl bisfunktionalisierten Porphyrine **66** und **71-74** wiesen im UV/Vis-Spektrum die für metallierte und unmetallierte Porphyrine charakteristischen Muster der Q-Banden auf (Abb. 28). Es wurde für die Soret-Banden lediglich ein Verschiebungsbereich von 8 nm vorgefunden, die α - und β -Banden bewegten sich in einem Bereich von 20-30 nm (Tabelle 4, S. 53). Das Intensitätsverhältnis lag bei durchschnittlich $\alpha/\beta = 1:2.8$. Die Soret-Banden hatten Halbwertsbreiten von 15-25 nm. Der Vergleich von **71** mit **84** ließ nach Einführung der Dreifachbindung eine deutliche Rotverschiebung von 31 nm für die Soret-Bande und 33 nm für die β -, bzw. 56 nm für die α -Bande erkennen (Abb. 29). Zudem vertauschten sich die Intensitätsverhältnisse von $\alpha/\beta = 1 : 2.2$ zu $\alpha/\beta = 2.5 : 1$. Die Halbwertsbreite von **84** lag mit 28 nm im Bereich von **71** mit 26 nm.

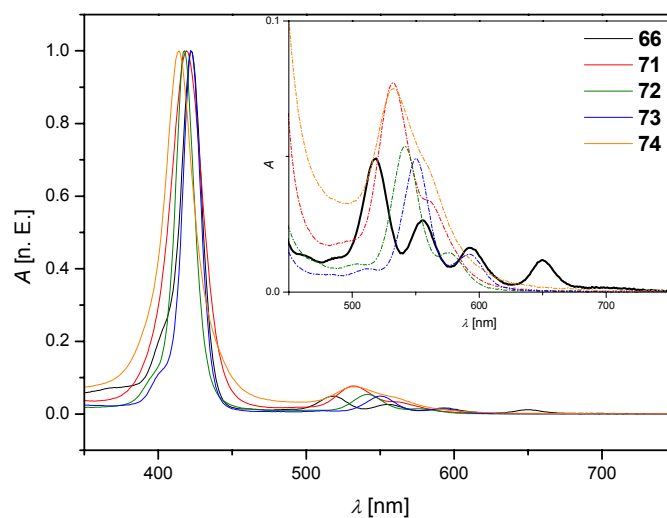


Abb. 28: Absorptionsspektren der durch 3-(Hexoxy)thienyl bisfunktionalisierten Diphenylporphyrine **66** und **71-74**.

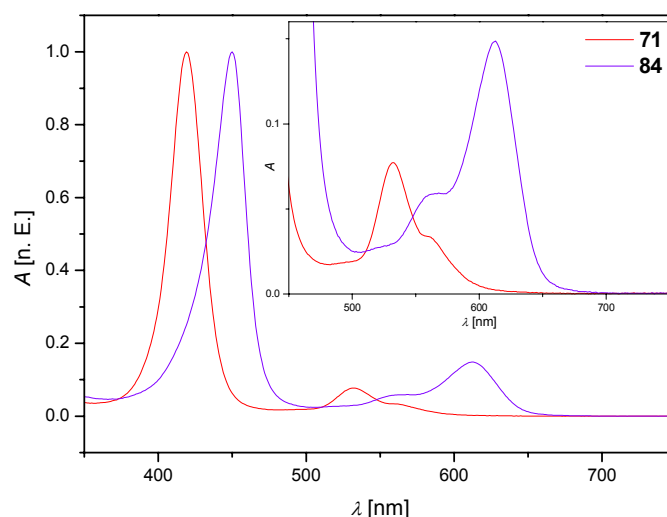


Abb. 29: Absorptionsspektren der durch 3-(Hexoxy)thienyl und 3-(Hexoxy)thienylethynyl bisfunktionalisierten Diphenylporphyrine **71** und **84**.

Im Fall der Bis(hexoxy)bithienyl bisfunktionalisierten Porphyrine **68** und **75-78** zeigten sich erhebliche Veränderungen gegenüber den Derivaten mit kleinerer Thiopheneinheit an der Peripherie (Abb. 30). Zwar lagen die Verschiebungen der Soret- und Q-Banden wieder nur bei 9 nm, respektive 20-30 nm, doch änderte sich das Intensitätsverhältnis auf durchschnittlich $\alpha/\beta = 1 : 1.8$ (Tabelle 4, S. 53). Auch die Halbwertsbreiten der Soret-Banden waren größer und bewegten sich nun in einem Bereich von 34-63 nm. Der Abstand der Soret-Basis zu den β -Banden war stark verringert.

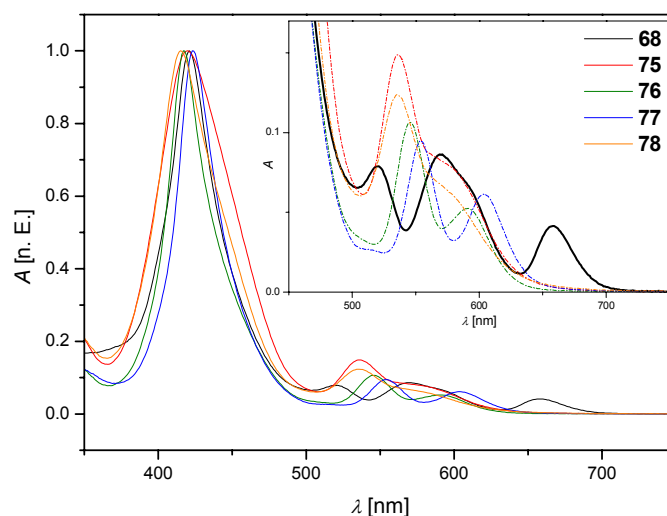


Abb. 30: Absorptionsspektren der durch Bis(3-hexoxy)bithienyl bisfunktionalisierten Diphenylporphyrine **68** und **75-78**.

Die UV/Vis-Spektren der Tris(hexoxy)terthienyl bisfunktionalisierten Porphyrine **70** und **79-82** folgten dem Trend der durch die Bithienyle vorgegebenen Kettenverlängerung in der Peripherie (Abb. 31). Es waren für Soret- und Q-Banden wieder die typischen Verschiebungen von 7 nm, bzw. 20-30 nm zu beobachten (Tabelle 4, S. 53). Allerdings wiesen die Q-Banden jetzt Intensitätsverhältnisse von durchschnittlich $\alpha/\beta = 1 : 1.4$ auf. Die Halbwertsbreiten der Soret-Banden zeigten sich bei 37-54 nm weiterhin auf höherem Niveau, wiesen aber an ihrer Basis eine deutliche Verbreiterung auf. Diese tangierten sogar den Randbereich der β -Banden in dem Maße, dass sie teilweise verschmolzen.

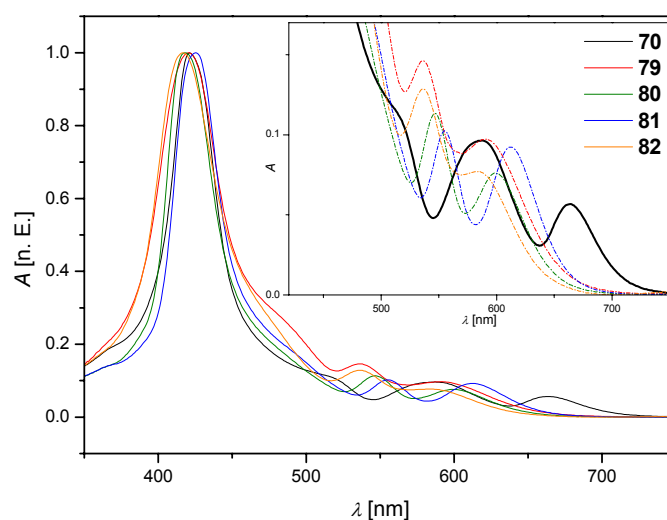


Abb. 31: Absorptionsspektren der durch Tris(3-hexoxy)terthienyl bisfunktionalisierten Diphenylporphyrine **70** und **79-82**.

Tabelle 4: Zusammenfassung wichtiger UV/Vis-Daten und ^{13}C -NMR Signale der Porphyrine.

Gruppe ^[a]	Verbindung	Soret-Bande	Halbwertsbreite	Absorption α/β	^{13}C -NMR $\delta_{8/9/10}$ [ppm] ^[c]
IV	52	425	57	1 : 1.6	131.3 / 141.1 / 114.9
	56	417	37	1 : 1.9	--- ^[d]
	61	423	36	1 : 1.5	129.9 / 148.6 / 117.5
	63	420	40	--- ^[b]	--- / --- / 117.1 ^[e]
	64	422	48	1 : 2.1	--- ^[d]
V	66	422	17	--- ^[b]	--- / --- / 112.0 ^[e]
	71	419	24	1 : 2.3	132.3 / 143.1 / 111.0
	72	418	15	1 : 3.9	--- ^[d]
	73	422	15	1 : 3.5	131.9 / 150.7 / 112.8
	74	414	25	1 : 1.5	--- ^[d]
VI	84	450	28	2.5 : 1	131.4 / 144.3 / 99.9
	68	421	40	--- ^[b]	--- / --- / 111.6 ^[e]
	75	420	63	1 : 1.8	132.1 / 143.2 / 110.7
	76	417	35	1 : 2.0	--- ^[d]
	77	423	34	1 : 1.5	131.8 / 150.7 / 112.4
VII	78	415	53	1 : 1.8	--- ^[d]
	70	421	37	--- ^[b]	--- / --- / 111.5 ^[e]
	79	421	54	1 : 1.5	132.1 / 143.2 / 110.6
	80	418	40	1 : 1.5	--- ^[d]
	81	425	37	1 : 1.1	131.8 / 150.7 / 112.3
VIII	82	417	53	1 : 1.7	--- ^[d]
	NiDPP ^[f]	399	20	1 : 2.1	132.5 / 142.5 / 105.1
	CuDPP ^[f]	403	11	1 : 3.6	--- ^[d]
	ZnDPP ^[f]	407	11	1 : 7.8	131.7 / 149.5 / 106.6
	CoDPP ^[f]	398	17	1 : 1.8	--- ^[d]

^[a] (IV) Lateral an das Porphyrin angebundene Terthiophene; (V) Linear mit dem Porphyrin verknüpfte Hexoxythiophene; (VI) Linear an das Porphyrin gebundene Bis(hexoxy)bithiophene; (VII) Linear an das Porphyrin gebundene Tris(hexoxy)terthiophene; (VIII) Metalloporphyrine; ^[b] Für die freie Base der Porphyrine ist die Benennung der Q-Banden nach α - und β -Bande nicht zulässig; ^[c] β -Position = 8, α -Position = 9, *meso*-Positionen = 10, Bezeichnung gemäß der Definition aus Kapitel 8; ^[d] NMR Spektren durch paramagnetischen Metallkern nicht zugänglich; ^[e] Freie Porphyrinbasen weisen im NMR Spektrum verbreiterte α -Pyrrol Kohlenstoffsignale auf, die in diesen Fällen nicht zu erkennen sind.^[159]; ^[f] Referenzverbindungen: DPP = 5,15-Diphenylporphyrin.

5.3 Molecular Modelling

Um die Signale der Cyclovoltammetrie besser interpretieren zu können und genauere Vorstellungen über die Oxidationsprozesse zu erlangen, wurden an den Verbindungen **49**, **52**, **71**, **75**, **79** und **84** als Vertreter ihrer jeweiligen Thiophen-Porphyrin-Konnektivitätsklasse DFT-Rechnungen mit dem Programm TURBOMOLE durchgeführt.⁴ [160] Die Strukturoptimierung fand mit dem Becke-Lee-Yang-Parr (B-LYP) Funktional und einem TZVP-Basissatz für alle Atome statt.^[161-163] Um Rechenzeit zu sparen, wurden 3-Ethoxygruppen statt der 3-Hexoxygruppen genutzt. Zusätzlich zu den Rechnungen für die synthetisierten Verbindungen wurden auch reine Oligo(3-hexoxythiophene) bis zu einer Kettenlänge von fünf Heterozyklen sowie deren Thiophen-Porphyrin-Hybridmonomere theoretisch betrachtet.

Die Strukturoptimierung bestätigte erwartete Parameter. Die Phenylgruppen waren bei allen Verbindungen um 72-83° aus der Ebene des Porphyrins herausgedreht. Für die Thiophenringe in **71**, **75** und **79** zeigte sich ein leicht geringerer Wert von 67-73°. Einführung einer Dreifachbindung in **71** resultierte für **84** in einer starken Reduzierung der sterischen Repulsion und zu einem deutlich kleineren Diederwinkel von 19°. Errechnete Werte des lateral angeknüpften Porphyrins **52** deckten sich mit den Parametern der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 15).⁵ Hier konnte ein Interplanarwinkel (C1-C19-C20-C21 vs. S1-C27-C28-C29-C30-C22) von 25° (DFT-Rechnung), bzw. 31° (RSA) ermittelt werden (Abb. 15). Die äußeren Thiophenringe waren gegenüber dem mittleren um 28°-35° (DFT-Rechnung), bzw. 24°-26° (RSA) verdreht.

Die Orbitalbilder des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) gaben Einsicht in die Verteilung der Valenzelektronen von **49**, **52**, **71**, **75**, **79** und **84** (Abb. 32). Für **49** war das HOMO hauptsächlich durch das d_{z^2} -Orbital des Nickels bestimmt. Im Fall von **71** veränderte sich die Situation nur marginal, dennoch waren Anteile auf dem Porphyrinring vor allem im Bereich der Stickstoff- und *meso*-Kohlenstoffatome zu sehen. Mit wachsender Thiophenkettenlänge *N* erniedrigte sich bei **75** und **79** der Anteil der Porphyrin π - und Nickel d -Orbitale am HOMO und erhöhte sich im Bereich der Oligothiophenreste. Für *N* = 3,4,5 lag das HOMO komplett auf der Peripherie konzentriert. Die Einführung einer ungesättigten, in

⁴ DFT-Rechnungen wurden von Jan S. Frähmcke und Professor Dr. Markus Elstner am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig durchgeführt.

⁵ In der Cambridge Datenbank unter der Nummer CCDC 733393 hinterlegt.

Konjugation stehenden Verbindung zwischen Porphyrin und Thiophen bei **52** und **84** resultierte in einem HOMO, welches sich nun komplett über das Molekülgerüst erstreckte.

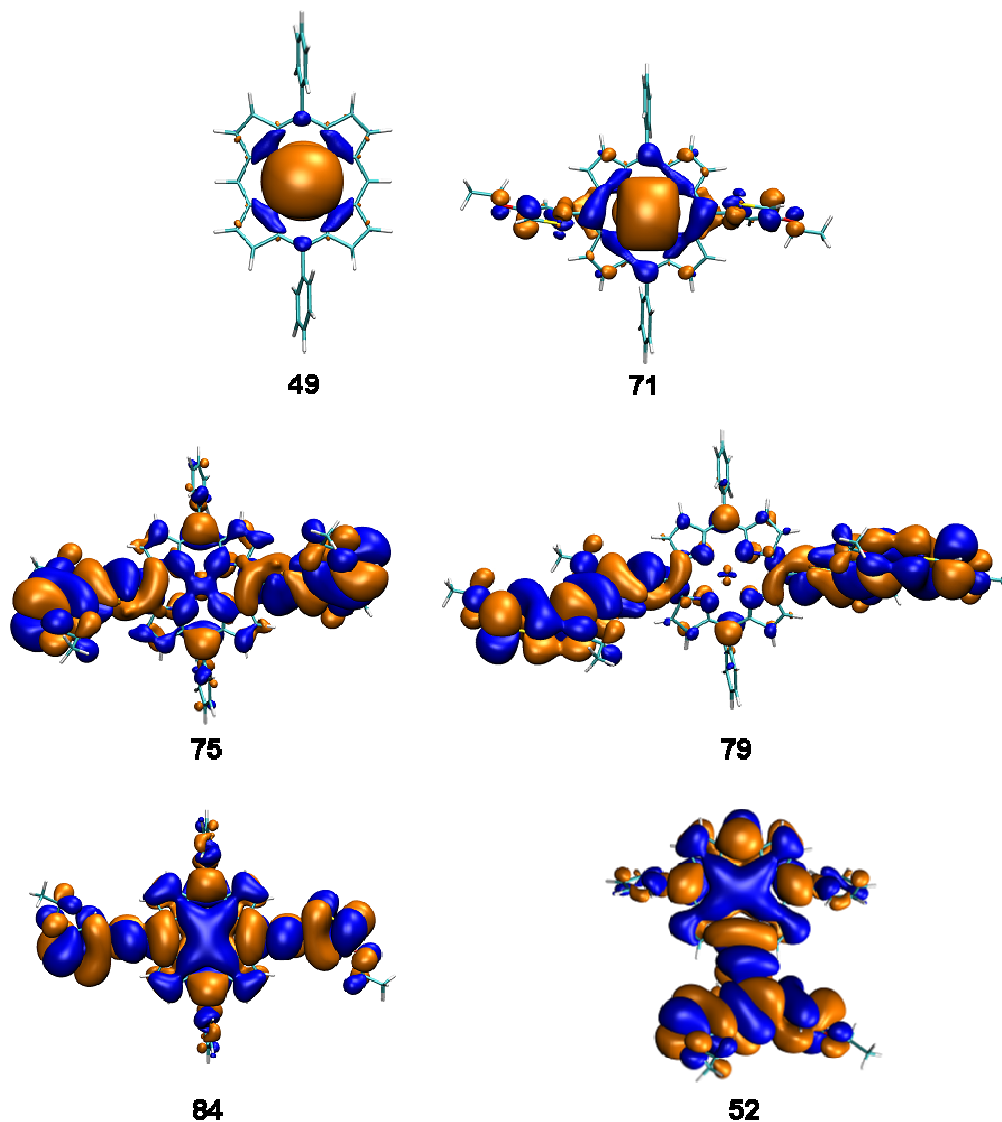


Abb. 32: HOMOs für die Verbindungen **49**, **52**, **71**, **75**, **79** und **84** nach DFT-Rechnungen (B-LYP, TZVP).

Die Energien der HOMO von **49** und **71** lagen mit -4.62 eV und -4.63 eV gleich (Tabelle 5, S. 57). Für $N=2,3$ (**75**, **79**) resultierte ein Anstieg der HOMO-Energien auf -4.21 eV, respektive -3.93 eV. Verbindung **84** wies mit -4.67 eV für das HOMO eine ähnliche energetische Lage wie **71** auf. Das HOMO von **52** lag bei -4.36 eV. Es zeigte sich für die linear an Porphyrin angebundenen Oligothiophenreste, dass die HOMO-Energien ab $N=2$ mit denen reiner Oligo(3-hexoxythiophene) übereinstimmten (Abb. 33). Dies äußerte sich in der Elektronenverteilung für **75** und **79** besonders darin, dass das HOMO durch die Oligothiophenylseitenketten definiert gewesen ist.

Gegenüber den experimentell mit Cyclovoltammetrie bestimmten Werten für das HOMO gab es eine Diskrepanz fast konstanten Betrags über alle Moleküle hinweg. Diese Diskrepanz war methodisch begründet, da es sich beim DFT-*exchange-correlation*-Funktional nur um eine Näherung handelt, die HOMO-Werte systematisch überschätzt.⁶ Die experimentell bestimmten Trends wurden richtig wiedergegeben. Eine Übersicht über alle berechneten und experimentell ermittelten HOMO-Werte findet sich in Tabelle 5.

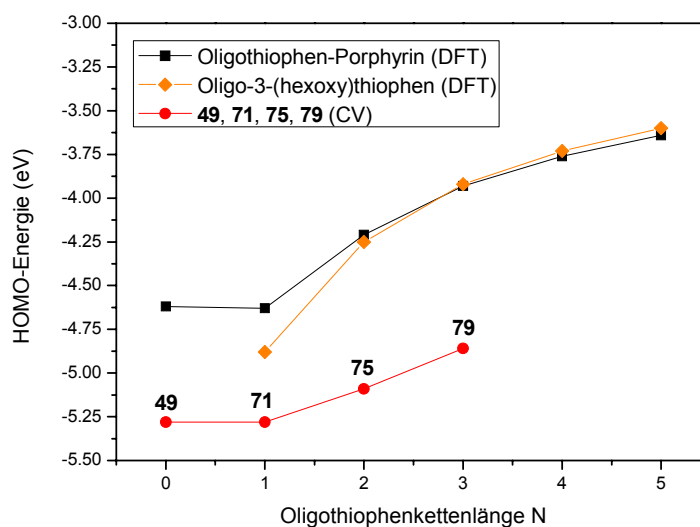


Abb. 33: Experimentell und theoretisch bestimmte HOMO-Energien von Bis[oligo(3-hexoxythienyl)]porphyrinen und Oligo(3-hexoxythiophenen).

⁶ Persönliche Mitteilung von Jan S. Frähmcke und Professor Dr. Markus Elstner (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie / TU Braunschweig).

Tabelle 5: Primäre Oxidationen und HOMO-Werte aller Zielverbindungen.

Gruppe ^[a]	Verbindung	$E_{1. \text{ Ox, peak}}$ [V] ^[b]	$E_{\text{Ox, onset}}$ [V] ^[c]	HOMO [eV] ^[d]	HOMO _{ber..} [eV]
I	14	1.15 (i)	1.05 (0.40)	-5.20	---
	15	1.20 (i)	1.08 (0.43)	-5.23	---
	16	0.93 (i)	0.85 (0.20)	-5.00	---
	17	0.95 (i)	0.87 (0.27)	-5.07	---
II	22	1.22 (i)	1.09 (0.44)	-5.24	---
	25	1.48 (i)	1.38 (0.73)	-5.53	---
	27	1.37 (i)	1.23 (0.58)	-5.38	---
	33	1.00 (i)	0.92 (0.27)	-5.07	---
	34	0.78 (i)	0.74 (0.09)	-4.89	---
III	40	1.18 (i)	1.06 (0.41)	-5.21	---
	43	0.98 (i)	0.89 (0.24)	-5.04	---
	44	0.88 (i)	0.79 (0.14)	-4.94	---
IV	52	0.94 (i)	0.85 (0.20)	-5.00	-4.36
	56	0.96 (i)	0.86 (0.21)	-5.01	---
	61	0.97 (i)	0.88 (0.23)	-5.03	---
	64	0.85 (r)	0.70 (0.05)	-4.85	---
V	71	1.23 (i)	1.13 (0.48)	-5.28	-4.63
	72	1.19 (i)	1.07 (0.42)	-5.22	---
	73	1.12 (i)	1.01 (0.36)	-5.16	---
	74	0.97 (r)	0.81 (0.16)	-4.96	---
	84	1.15 (i)	1.02 (0.37)	-5.17	-4.67
VI	75	1.08 (i)	0.95 (0.30)	-5.10	-4.21
	76	1.09 (i)	0.95 (0.30)	-5.10	---
	77	1.04 (i)	0.89 (0.24)	-5.04	---
	78	0.96 (r)	0.78 (0.13)	-4.93	---
VII	79	0.80 (i)	0.68 (0.03)	-4.83	-3.93
	80	0.88 (i)	0.74 (0.09)	-4.89	---
	81	0.86 (i)	0.74 (0.09)	-4.89	---
	82	0.83 (i)	0.69 (0.04)	-4.84	---
VIII	NiDPP^[e]	1.28 (i)	1.13 (0.48)	-5.28	-4.62
	CuDPP^[e]	1.23 (r)	1.19 (0.54) ^[f]	-5.34	---
	ZnDPP^[e]	1.09 (r)	1.05 (0.40) ^[f]	-5.20	---
	CoDPP^[e]	1.03 (r)	0.97 (0.32) ^[f]	-5.12	---
	TPA^[e]	1.23 (r)	1.18 (0.53) ^[f]	-5.33	---

^[a] (I) Terthiophene; (II) Vinylen-, ethylen-, phenylenfunktionalisierte Terthiophene; (III) Terthiophene mit (Aryl)vinyle Seitenkette; (IV) Lateral an das Porphyrin angebundene Terthiophene; (V) Linear mit dem Porphyrin verknüpfte Hexoxythiophene; (VI) Linear an das Porphyrin gebundene Bis(hexoxy)bithiophene; (VII) Linear an das Porphyrin gebundene Tris(hexoxy)terthiophene; (VIII) Referenzen; ^[b] E vs. Ag/AgCl; (r) = reversibel, (i) = irreversibel; ^[c] E vs. Ag/AgCl (E vs. Fc/Fc⁺); ^[d] Berechnung nach DAUB *et al.*^[40]; ^[e] Referenzen: DPP = 5,15-Diphenylporphyrin, TPA = Triphenylamin; ^[f] Halbstufenpotential anstatt Onset.

5.4 Diskussion der analytischen Daten

In der Reihe der Terthiophene **14-17** bestätigte sich, dass sich das Oxidationspotential der Monomere mit Zunahme elektronendonierender Einheiten, d. h. mit Erhöhung der Anzahl sauerstofftragender Substituenten, um ca. 250 mV erniedrigen lässt (Abb. 16). Eine schnelle Erhöhung der Peakströme während der Multisweep-Cyclovoltammetrie und die Ausbildung breiter, dem ersten Oxidationspotential vorgelagerter Redoxwellen deutete auf die Bildung eines ausgedehnt konjugierten und leitfähigen Polyens hin. Mit jedem zusätzlichen Zyklus wurde nicht nur weiteres Monomer zum Polymer umgesetzt, sondern auch bereits auf der Elektrode abgeschiedenes Polymer elektrisch ge- und entladen. Je weiter das Multisweep-Experiment vorangeschritten war, desto mehr gewannen die Kurven deshalb Charakter des Polymers. Eine hohe Symmetrie ließ dabei auf eine hohe Reversibilität der Redoxprozesse im Polymer schließen.^[164] Das UV-Spektrum spiegelte den Trend der EDOT-Einheiten wieder (Abb. 24). Hier führte der elektronenschiebende Effekt des Sauerstoffs zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima.

Ein Austauschen der mittig eingeführten Dihexylgruppen gegen eine Phenylgruppe zeigte hingegen nur einen marginalen Einfluss im Oxidationspotential. Grund für die Erhöhung um 20-50 mV war der negative induktive Effekt (–I-Effekt) des Benzolsystems. Dieser bestätigte sich auch in der Hypsochromie beim Vergleich von **14** und **15**. Für **16** und **17** war diese Verschiebung nicht zu sehen. Es könnte angenommen werden, dass der –I-Effekt des Benzols durch eine erhöhte Planarität des Terthiophensystems kompensiert wird. Der Planaritätsgewinn wäre zum einen durch die Veränderung des Hybridisierungszustands des Substituenten - Hexyl- sp^3 zu Phenyl- sp^2 - und zum anderen durch das Herausdrehen des Phenylrings aus der Coplanarität zu erklären.^[165,166] Des Weiteren müssen attraktive S-O-Wechselwirkungen des EDOT-Rings mit der mittigen Thiopheneinheit berücksichtigt werden, die zu einer weiteren Versteifung des Oligomers führen.

Die Gruppe der vinylen-, ethylen- und phenylenfunktionalisierten Thiophenmonomere **22**, **25** und **27** wies gegenüber den Terthiophenen höhere Oxidationspotentiale auf (Abb. 17). Der Grund lag in der um eine Heterozykleneinheit verringerten Oligothiophenlänge. Dabei vermochte Vinylen (**22**) am ehesten, eine Thiopheneinheit adäquat zu ersetzen und lag um mindestens 150 mV unter dem ersten Oxidationspotential von **25** oder **27**. Für das Ethylen **25** schien der –I-Effekt die erste Oxidation durch Absenkung des HOMO-Niveaus gegenüber **22** zu erschweren, was sich auch durch Hypsochromie in der Absorptionsspektroskopie bestätigte (Abb. 25). Eine vermutete coplanare und daher konjugativ günstigere Struktur von

25 konnte diesen Effekt nicht ausgleichen. Phenylen **27** hingegen vergrößerte zwar gegenüber **22** und **25** das π -System um vier π -Elektronen, verlor den potentiell bathochromen Effekt jedoch durch die quartären Kohlenstoffe am Thiophen, die gegenüber den tertiären von **22** repulsiver wirkten und so zu einer stärkeren Drehung aus der Coplanarität führten.

In allen drei Fällen (**22**, **25**, **27**) wurde der *crossover*-Effekt beobachtet, der sich hier speziell aus dem Grund bemerkbar machte, weil das Umkehrpotential von +1.75 V nahe genug am ersten Oxidationspotential lag. Die Überoxidation von Poly**25** schien dabei ein direktes Phänomen lokalisierter, cumulenartiger Polaronstrukturen zu sein, die als energiereiche Spezies instabil waren und sich selbst durch Sauerstoffs substituenten nicht stabilisieren ließen.^[70,71]

Erweiterung des Vinylensystems von **22** um zwei Heterocylen führte zu **33**. Wie für höhere Oligomere zu erwarten resultierte eine Absenkung des ersten Oxidationspotentials um 220 mV (Abb. 18). Auch die Erhöhung der Anzahl Elektronen schiebender Sauerstoffs substituenten führte im Fall von **34** nochmals in einer Absenkung um 220 mV. Die Werte dieser *quasi*-Quaterthiophene lagen damit noch unter denen der Terthiophene **14** und **16**. Diese Trends waren auch im UV/Vis-Spektrum durch Bathochromie zu erkennen, obgleich der Einfluss der Ethylendioxybrücke (**34**) gegenüber der Hexoxykette (**33**) (9 nm) im Vergleich zu **14/16** (18 nm) in einem größeren π -System deutlich kleiner zu werden schien.

Lateral über eine Vinylengruppe angeknüpfte Aryleinheiten bestätigten in den Fällen **40**, **43** und **44** vorherige Trends. Für **40** lag das erste Oxidationspotential mit 1.18 V im Bereich des Terthiophens **14** mit 1.15 V. Auch die längstwellige Absorption im UV/Vis-Spektrum veränderte sich nicht gravierend. So schien im Falle der Hexoxythiophen-Seitenkettenfunktionalisierung, die lediglich eine kreuzkonjugative Anbindung erlaubte, der Einfluss auf die α -Positionen des Terthiophens kaum gegeben. Wesentlich größeren Einfluss hatte allerdings die Triphenylamineinheit. Verbindung **43** wies aufgrund der starken Donoreigenschaften der Seitenkette gegenüber **14** ein um 170 mV verringertes Oxidationspotential auf. Die EDOT-Funktionalisierung ergab eine weitere Senkung um 100 mV. Im Multisweep-Experiment offenbarte sich zudem, dass die Polymerisation für **43** und **44** ohne Komplikationen verlief, für **40** hingegen destruktiv (Abb. 19). Anscheinend vermochte die Triphenylamineinheit mit ihrem ausgedehnten π -System, Ladungsträger in der Seitenkette besser als ein einzelner Thiophenring durch Resonanz zu stabilisieren. Der große konjugative Einfluss der Triphenylamineinheit bestätigte sich auch im UV/Vis-Spektrum von **43** und **44**, denn die HOMO-LUMO-Lücke veränderte sich selbst bei

Einführung zusätzlicher Alkoxy-Elektronendonoren nicht. Wie zuvor schon bei **33** und **34** beobachtet, schienen die optischen Einflüsse solcher Substitutionen in den Hintergrund zu rücken, sobald das konjugierte π -System eine gewisse Größe erreicht hatte.

Zum Verständnis der Oxidationsvorgänge am Monomer **43** oder **44** musste das Cyclovoltammogramm von Triphenylamin unter gleichen Bedingungen aufgenommen werden (Abb. 34). Die reversible Oxidation bei einem Halbstufenpotential von 1.18 V stand in guter Übereinstimmung mit dem veröffentlichten Wert von BENDER *et al.* (1.12 V).^[167] Diese Oxidation fand sich auch in den Monomeren **43** und **44** wieder, jedoch an zweiter Stelle. Ihr vorgelagert war die Oxidation des Terthiophens. Der reversible Charakter der Triphenylaminoxidation blieb darüber hinaus erhalten, so dass die Elektropolymerisationseigenschaften der Thiophene mit den Redox Eigenschaften der Triphenylamine erfolgreich kombiniert werden konnten.

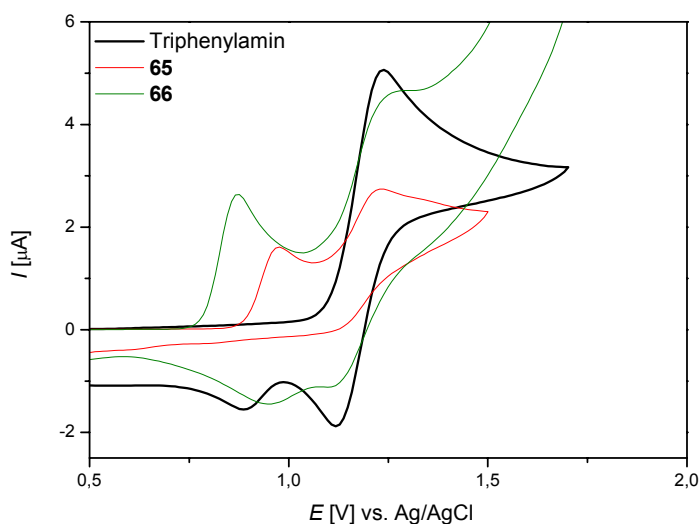


Abb. 34: Vergleich der Cyclovoltammogramme von **65** und **66** mit Triphenylamin.

In der Reihe der lateral an Terthiophene angeknüpften Porphyrine **52**, **56** und **61** lag der erste Oxidationspeak in einem engen Bereich von 0.94-0.97 V (Abb. 20). Selbst nach Begrenzung des Umkehrpotentials fand die Polymerisation weiterhin statt. Aufgrund der Konstanz des Oxidationspotentials trotz veränderten Metallkerns und dem Vergleich mit anderen hergestellten Terthiophenen (**14**, **15**, **40**, **44**) war anzunehmen, dass sich die erste Oxidation am Terthiophen vollzog. Die sekundären Oxidationen fanden hingegen am Porphyrin statt. Im Gegensatz dazu stand Verbindung **64**. Deren erster Oxidationspeak war nicht nur ca. 100 mV vorgelagert sondern auch reversibel. Somit konnte er nicht für die Initiierung der Polymerisation verantwortlich sein. Ein Vergleich mit den

Cyclovoltammogrammen der Ni(II)-, Cu(II)-, Zn(II)- und Co(II)-5,15-Diphenylporphyrine gab einen weiteren Hinweis auf das Oxidationsgeschehen (Abb. 35). In dieser Reihe wies das Cobaltderivat das niedrigste Oxidationspotential auf und könnte demnach mit der Terthiophenoxidation konkurrieren. Der reversible Charakter und das Ausbleiben des typischen Peakstromwachstums waren ein weiteres Indiz, dass die erste Oxidation bei **64** nicht am Terthiophen, sondern am Porphyrin stattfand. Die Oxidation des Terthiophens setzte aufgrund des monokationischen Zustands erst verhältnismäßig hoch bei 1.12 V ein.

Die Polymerisationen verliefen für das konjugierte π -System der Verbindungen **52**, **56**, **61** und **64** letztendlich destruktiv. Analog zu **40** kann mit einer schlechten Ladungsträgerstabilisierung in der Seitenkette argumentiert werden, denn Metalloporphyrine sollten einen –I-Effekt aufweisen und deshalb kationische Zentren destabilisieren.

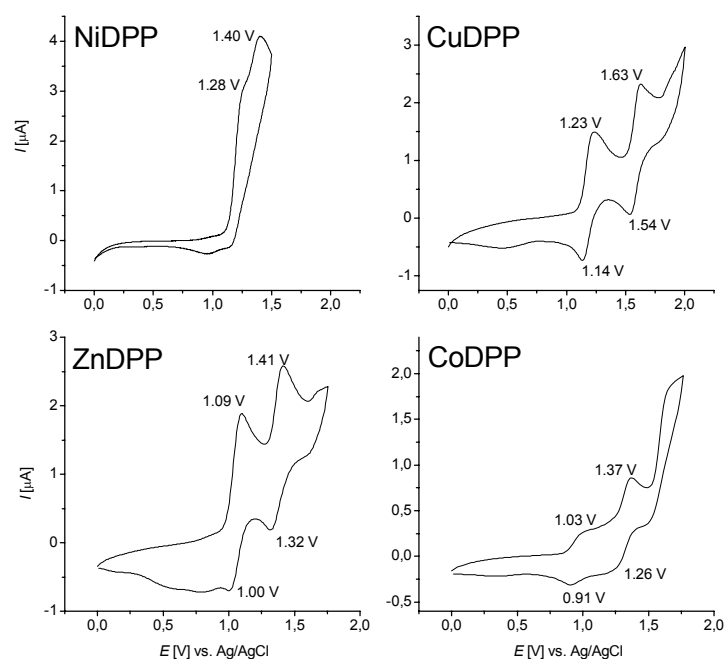


Abb. 35: Cyclovoltammogramme der Metallo-5,15-diphenylporphyrine.

Um zu klären, welche Oxidationsvorgänge bei der Elektropolymerisation linear verbundener Thiophen/Porphyrin-Hybridmonomere (**71-82**) auftraten, wurden die Auswirkungen der Erweiterung der Oligothiophenperipherie bei gleichem Porphyrin-Metallkern untersucht. Ein Vergleich der Cyclovoltammogramme offenbarte für die Nickel-, Kupfer- und Zinkderivate, dass sich der erste Oxidationspeak mit Erweiterung der Thienylseitenkette zu niedrigeren Potentialen verschob, während die sekundären Oxidationen auf konstantem Niveau verblieben (Abb. 36).

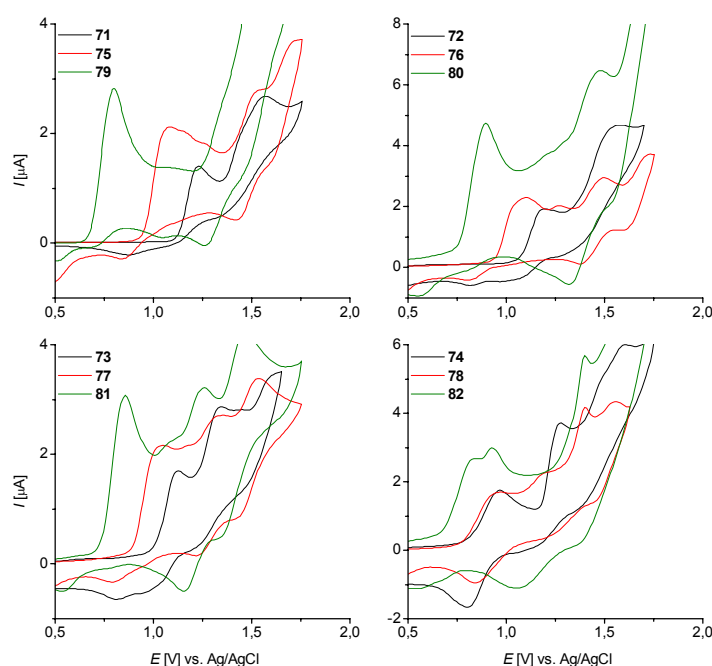


Abb. 36: Verschiebung des ersten Oxidationspotentials mit steigender Oligothiophenkettlänge.

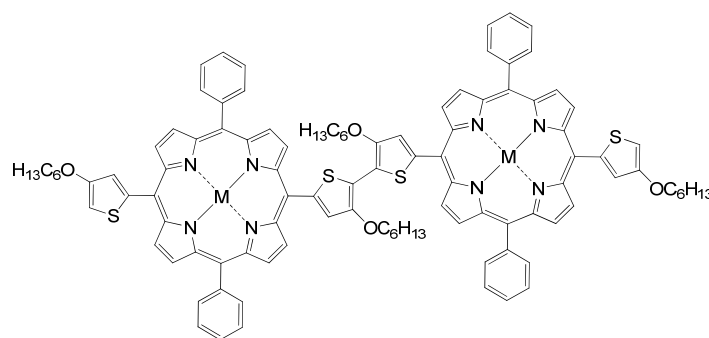
Da nur die Peripherie modifiziert wurde, konnte die Verschiebung auf die Ausweitung des Thiophensystems zurückgeführt und somit der erste Oxidationspeak als eine Oxidation auf der Thiophenperipherie identifiziert werden. Die sekundären Oxidationen waren den jeweiligen Porphyrinen zuzuordnen. Dafür sprach auch die teilweise zu beobachtende Reversibilität. Einzige Ausnahme bildeten die Cobaltderivate **74**, **78** und **82**. Hier zeigte sich bei 0.97 V für die Mono- und Bithienyle (**78**, **82**) eine vorgelagerte reversible Reaktion, die analog zu **64** einer Oxidation am Cobaltporphyrin zugeschrieben wurde. Erst Terthienylsubstitution ergab ein Oxidationssignal mit einer Doppelspitze. Da die zweite Spitze (0.93 V) auf gleicher Höhe mit der Cobaltporphyrinoxidationen bei **74** (0.97 V) und **78** (0.96 V) lag, konnte die erste Spitze (0.83 V) auf die Terthiophenoxidation zurückgeführt werden. Diese Zuordnung wurde auch durch die Lage der Terthiophenoxidationen von **75** (0.80 V), **76** (0.89 V) und **77** (0.86 V) gestützt.

Die Interpretation impliziert, dass Porphyrin- und Thiopheneinheiten elektronisch stark entkoppelt sind und so jeweils als unabhängige Redoxzentren agieren. DFT-Berechnungen zeigten eindeutig, dass das HOMO für die lineare Anbindung entweder stark porphyrin- oder stark thiophenzentriert war (Abb. 32). Eine gleichmäßige Delokalisierung wie bei **52** oder **84** fand nicht statt. Die Entkopplung resultierte dabei aus der mangelnden Konjugation beider Systeme, denn die Thiophenringe sind gegenüber der Porphyrinebene nicht coplanar zueinander angeordnet.^[168-171] Wurde jedoch eine Ethinyleneinheit (**84**) eingeführt, so dass

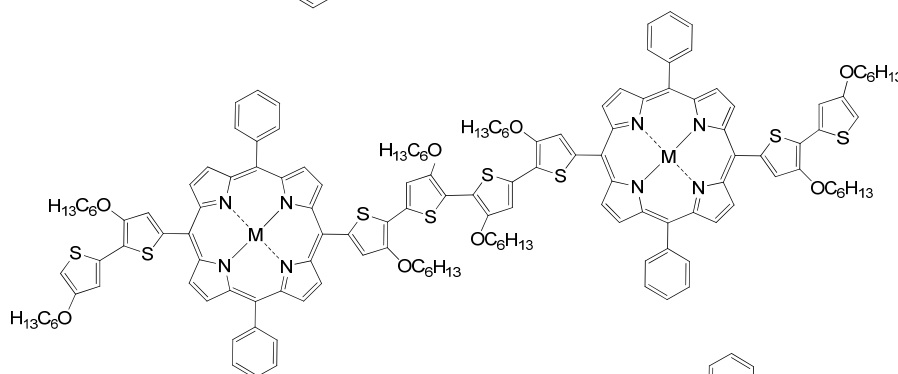
beide Ringsysteme der sterischen Repulsion durch ihre jeweiligen β -Protonen entgehen konnten, so verschmolzen die π -Systeme besser, was in der Cyclovoltammetrie durch die Aufhebung der klaren Trennung vom ersten zum zweiten Oxidationspeak ersichtlich war (s. Abb. 21). Das vergrößerte π -System konnte die zweite Ladung jetzt besser stabilisieren, so dass die zweite Oxidation eher einsetzte.

Die konjugative Entkopplung war auch Ursache des schlechten Polymerisationsverhaltens, welches sich erst mit Ausweitung der Thiophenperipherie verbesserte (s. Abb. 21-Abb. 23). Durch den Porphyrin verursachten Konjugationsbruch resultierte ein Polymer, dessen Bandstruktur nicht ausreichend ausgebildet war (s. Abb. 3). Vielmehr entstanden analog zu einer Beobachtung von FUHRHOP *et al.* porphyrinflankierte Bithiophene, Quaterthiophene und Sexithiophene (Abb. 37).^[93]

aus 71-74:



aus 75-78:



aus 79-82:

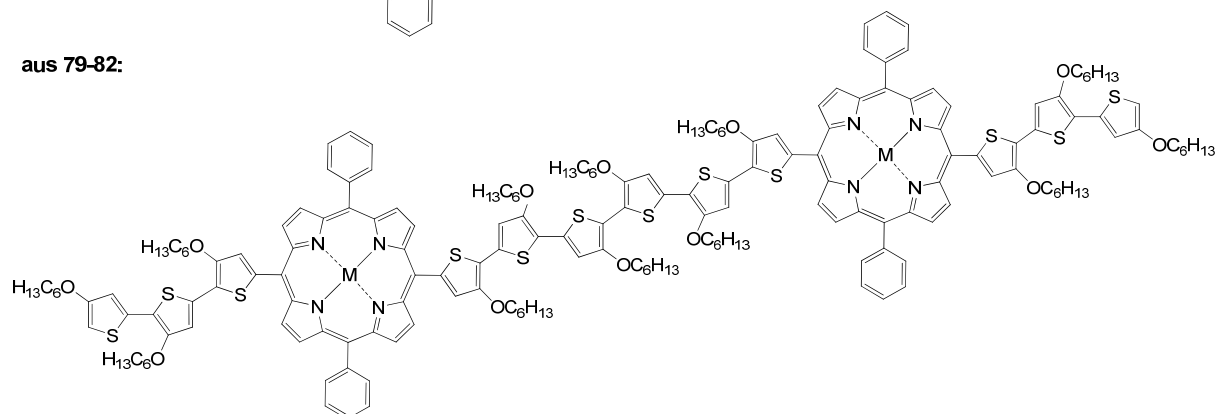


Abb. 37: Produkte der Dimerisierung linear verknüpfter Thiophen/Porphyrin-Hybride – oben: **71-74** bilden Bithiophene; Mitte: **75-78** bilden Quaterthiophene; unten: **79-82** bilden Sexithiophene (M = Ni, Cu, Zn, Co).

Erst Quaterthiophen, bzw. Sexithiophen vermochte Ladungsträger gut und schnell von der Anode auf die Oberfläche des abgeschiedenen Polymers zu transportieren. Das Bithiophen hingegen verhielt sich aufgrund seiner geringen Leitfähigkeit passivierend und verhinderte das Voranschreiten der Elektropolymerisation. Die Einführung der Dreifachbindung in **84** hob den Konjugationsbruch auf, so dass Valenz- und Leitungsband im Polymer ausgebildet werden konnten. Als Resultat zeigte sich gute Leitfähigkeit und gutes Elektropolymerisationsverhalten schon bei zwei einzelnen Thiophenringen in der Peripherie.

Neben der Cyclovoltammetrie fanden sich auch in den UV/Vis-Spektren interessante Zusammenhänge, die das Bild über die elektronischen Verhältnisse in den Thiophen/Porphyrin-Hybriden komplettierten. In allen Spektren galt, dass die Absorptionen durch das Porphyrin bestimmt wurden. Die Soret-Bande wies innerhalb einer strukturell gleichen Verbindungsgruppe nur kleine Verschiebungen bei Variation des Metallkerns auf. Diese folgte mit wenigen Ausnahmen der Vorstellung von *regulären Porphyrinen mit geschlossener Schale* und *irregulären Porphyrinen mit offener Schale*.^[132] So lagen die Banden der Zn(II)-Porphyrine aufgrund ihrer d^{10} -Valenz im UV/Vis-Spektrum bathochromer gegenüber chelatisierten Metallen mit weniger Elektronen (Ni(II) d^8 , Cu(II) d^9 , Co(II) d^7). Dort mischten besetzte d -Orbitale mit π^* -Orbitalen des Porphyrins und führten zur energetischen Anhebung (d - π^* -Rückbindung), eine Blauverschiebung (Co(II) > Ni(II) > Cu(II)) resultierte.^[173] Der Trend spiegelte sich auch in den Q-Banden wieder. Diese Rückbindung war ebenso in den Molekülberechnungen zu erkennen, denn die d_{z^2} -Orbitale des Nickels besaßen immer Anteile am HOMO (Abb. 32).

Die Reduzierung der Anzahl der Q-Banden von vier auf zwei nach der Metallierung der freien Porphyrinbasen ließ sich nach dem GOUTERMAN-*Vier-Orbital-Modell* in der Symmetrieerhöhung von D_{2h} auf D_{4h} begründen, denn nach der Metallierung lagen zwei elektronisch angeregte Zustände entartet vor.^[131,132,158] Nach FALK gilt dabei für die Intensitäten der Ni(II)-, Cu(II)- und Co(II)-Porphyrin Q-Banden $\alpha > \beta$.^[131] Die Intensität der α -Bande sollte hier im Besonderen von der Sperrigkeit der Substituenten abhängig sein. So finden sich für *meso*-unsubstituierte 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-metalloporphyrine tatsächlich Verhältnisse $\alpha > \beta$, für *meso*-substituierte 5,10,15,20-Tetraphenylmetalloporyhrine hingegen $\alpha < \beta$.^[132,172,173] Ebenso zeigten auch die Metallo-5,15-diphenylporphyrine $\alpha < \beta$ ($\alpha/\beta = 1 : 3.8$) (Abb. 38, Tabelle 4).

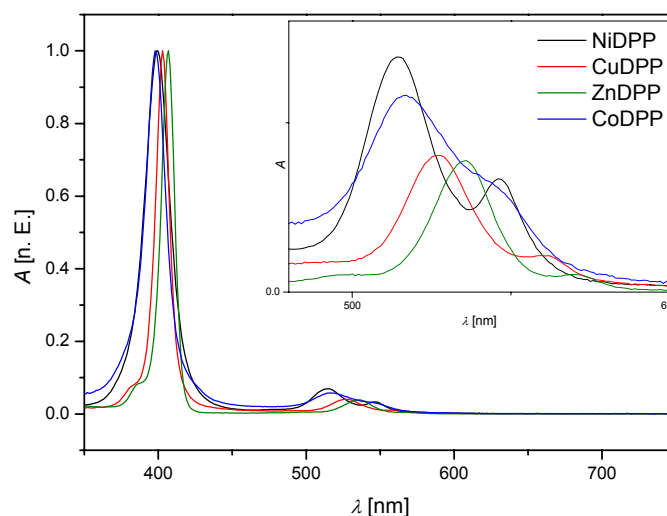


Abb. 38: UV/Vis-Spektren der Metallo-5,15-diphenylporphyrine.

Dies änderte sich auch nicht bei Anbindung des Porphyrins an die Vinylseitenkette (**52**, **56**, **61**, **64**), obgleich das Intensitätsverhältnis ($\alpha/\beta = 1 : 1.8$) gegenüber den Metallo-5,15-diphenylporphyrinen sogar anstieg. Da eine Vinylengruppe im Verhältnis zum Wasserstoffatom als räumlich anspruchsvoller anzusehen ist, waren sterische Faktoren als Grund für die Veränderungen der Q-Banden auszuschließen. Um den Einfluss elektronischer Faktoren zu bewerten, wurde wieder das GOUTERMAN-*Vier-Orbital-Modell* herangezogen. Es zeigt für die energetisch nahezu gleichen Grenzorbitale A_{1u} und A_{2u} , dass ersteres an der *meso*-Position einen Knotenpunkt besitzt, letzteres hingegen Anteile am Molekülorbital.^[158] Weil nach GOUTERMAN *et al.* für die Absorption A der α - und β -Banden und der Anregungsenergie E zum LUMO e_g der Zusammenhang $A_\alpha / A_\beta \sim [E(A_{2u}, e_g) - E(A_{1u}, e_g)]^2$ gilt, hebt ein elektronenschiebender Effekt A_{2u} an und verringert dadurch die Anregungsenergie $E(A_{2u}, e_g)$. Unter der Voraussetzung, dass die Differenz einen negativen Betrag ergibt, erhöht sich das Verhältnis zu Gunsten von A_α .^[174] Für unsubstituierte Porphyrine ist diese Differenz dabei positiv, für Tetraphenylporphyrine (TTP) hingegen negativ. Da das UV/Vis-Absorptionsspektrum für TTP und Diphenylporphyrine (DPP) gleiche α/β -Intensitätsverteilungen zeigt, sollte auch für DPP die Differenz negativ sein, so dass elektronenschiebende Substituenten an der *meso*-Position des DPP generell zu einer Intensitätssteigerung der α -Bande führen müssten.

Indizien für die Rolle des Porphyrins als Elektronenakzeptor und des (Terthienyl)vinylens als Donor waren anhand der ^{13}C -NMR Daten für das *meso*-Kohlenstoffatom schwer zu finden. Für NiDPP und ZnDPP lag das ^{13}C -Signal für C-10 aufgrund des sauren Methincharakters gegenüber **52** und **61** sehr niedrig (s. Tabelle 4, S. 53).

So konnte es nicht als Sonde für die Donoreigenschaften eines neuen Rests verwendet werden, da das Verschwinden des sauren Charakters gegensätzliche Tendenzen zeigen würde. Alternativ konnte aber mit 5,15-Divinyl-10,20-diphenylporphyrinato-zink(II) verglichen werden, welches nach DIMAGNO *et al.* kein Kohlenstoffsignal unter 121 ppm aufweist. Dessen *meso*-Kohlenstoffatom war gegenüber **73** somit Tieffeld verschoben, was für einen Donoreffekt vom Terthiophen auf das Porphyrin sprach.^[175]

Auch die UV/Vis-Spektren der linear verbundenen Thiophen/Porphyrin-Hybride konnten mit Hilfe des GOUTERMAN-Modells diskutiert werden. Vor allem der Effekt der konjugativen Entkopplung konnte anhand der Soret- und Q-Banden beobachtet werden. Zum einen änderte sich deren Lage für **71**, **75** und **79** bei Ausdehnung der Oligiothiophenkette nur um wenige Nanometer zu Rot und zum anderen wies die Ethinylverbindung **84** starke Bathochromie auf (Abb. 39). Es war zudem auffällig, dass sich die Intensitätsverhältnisse der Q-Banden von $\alpha < \beta$ (**71**, **75**, **79**) zu $\alpha > \beta$ (**84**) verschoben. Diese Tendenz der UV/Vis-Spektren deckte sich mit Literaturwerten für 5,10,15,20-Tetra(thienyl)porphyrin-zink(II) und 5,10,15,20-Tetrakis(thienylethinyl)porphyrin-zink(II).^[172,176]

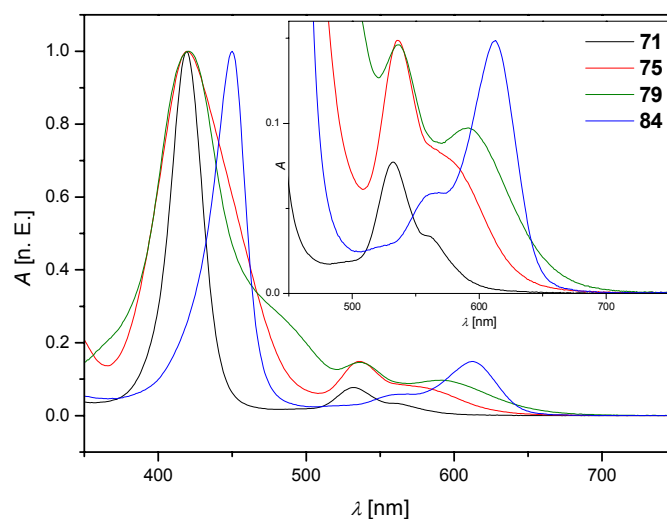


Abb. 39: Vergleich der Absorptionsspektren bei direkter Thiopenanbindung (**71**, **75**, **79**) und der Anbindung über einen Ethinylen-Brücke (**84**).

Der Effekt kann dabei, wie bei den lateral angeknüpften Porphyrinen schon beschrieben, sterische Gründe, aber auch elektronische haben. Tatsächlich würde die Einführung einer Dreifachbindung zwischen Porphyrin und Thiophen die Peripherie sterisch entlasten und für einen Intensitätsanstieg der α -Bande sprechen. Dem entgegen stand jedoch das allgemeine $\alpha < \beta$ Verhältnis der 10,20-unsubstituierten 5,15-Metallo-diphenylporphyrine (Abb. 38).

Vielmehr schienen daher auch hier, analog zu den lateral angeknüpften Porphyrinen, elektronische Effekte eine übergeordnete Rolle zu spielen. Bei Betrachtung der *meso*-Kohlenstoffe im ^{13}C -NMR Spektrum fiel eine deutliche Hochfeldverschiebung von 111.0 ppm (**71**) auf 99.9 ppm (**84**) auf (Tabelle 4, S. 53). Der Trend des elektronendonierenden Thiophens und des elektronenakzeptierenden Porphyrins wurde durch Einführen der in Konjugation stehenden Dreifachbindung demnach verstärkt. Das Intensitätsverhältnis der Q-Banden war hierbei gemäß des GOUTERMAN'schen A_α/A_β -Zusammenhangs sowohl für das Ausmaß der elektronischen Kommunikation als auch für die Abschirmung der *meso*-Kohlenstoffe durch Donoreffekte ein zuverlässiger Indikator.

Obgleich die Verbindungen **71-82** konjugativ entkoppelt und die elektronische Kommunikation zwischen beiden π -Systemen erschwert waren, schien dennoch eine schwache elektronische Kopplung über einen nicht konjugativen Weg vorhanden zu sein. So wies die Soret-Bande der Verbindungen **71-74** gegenüber den Metallo-5,15-diphenylporphyrinen eine Rotverschiebung von durchschnittlich 20 nm sowie eine Stärkung der α -Bande auf (s. Tabelle 4, S. 53). Weitere Indizien fanden sich bei der Verlängerung der peripheren Oligothiophenkette. Die Halbwertsbreite der Soret-Banden nahm zu und sie zeigten 2-3 nm Bathochromie. Zudem verschob sich das α/β -Intensitätsverhältnis zu Gunsten der α -Bande. Mit der Stärkung der α -Bande ging auch eine schwache Hochfeldverschiebung des *meso*-Kohlenstoffs im ^{13}C -NMR Spektrum einher. Für die Nickelderivate **71**, **75** und **79** waren es 0.4 ppm und für die Zinkderivate **73**, **77** und **81** 0.5 ppm. Dieser Trend zeigte sich mit 0.5 ppm auch an den freien Basen **66**, **68** und **70**. Die α - und β -Positionen der Pyrroleinheiten im Porphyrin blieben unbeeinflusst. Die Geringfügigkeit der Hochfeld- und Rotverschiebungen stünden dabei im Einklang mit der geringen Größe des Donoreffekts, liegen aber auch im Bereich von Messfehlern. Letztere sind bei Betrachtung der Halbwertsbreiten und α/β -Verhältnisse jedoch zu vernachlässigen.

Hinweise auf einen, von einer konjugativen Anbindung unabhängigen Donoreffekt fanden sich unter anderem bei WOLF *et al.* Sie untersuchten Anthracen-Terthiophen-Porphyrin Donor/Akzeptor-Systeme.^[91,92] Es wurde betont, dass typische Absorptionsbanden des Porphyrins und Anthracens im Hybridmolekül erhalten bleiben und dass das Spektrum die Summe der einzelnen Komponenten widerspiegelt. Auch eine Verbreiterung der Soret-Bande in Zusammenhang mit einer leichten Rotverschiebung von 4 nm wurde beobachtet. Diese Effekte wurden auf donierende Eigenschaften der Porphyrinperipherie zurückgeführt.

RÖDER *et al.* untersuchten Donor/Akzeptor-Systeme auf der Basis Oligothiophen verbrückter Bis(porphyrine). Sie erwähnten die Bedeutung der Brücke als Mediator des

Ladungstransports durch einen bindungsabhängigen *Superaustausch*-Mechanismus.^[94] Auch ihnen fiel eine Verbreiterung der Soret-Bande auf, welche auf die Donoreigenschaften der verwendeten Terthiopheneinheit zurückgeführt wurde. An ähnlichen Systemen beobachteten ODOBEL *et al.* zwar auch eine Verbreiterung der Soret-Bande, führten dies aber lediglich auf das additive Absorptionsverhalten der Einzelkomponenten zurück.^[96] Dabei wurde allerdings nicht beachtet, dass Bithiophene und Quaterthiophene unterschiedlich absorbieren, so dass zumindest für den Fall des Bithiophens die Argumentation nicht gültig ist. Für konjugierte und dadurch elektronisch kommunizierende Systeme erwähnen sie eine nochmalige, deutliche Verbreiterung der Soret-Halbwertsbreite.

Die Additivität der Absorptionen als Ursache für die Verbreiterung der Soret-Banden konnte dabei für die untersuchten Verbindungen **74**, **78** und **82** ausgeschlossen werden, da diese dort besonders hoch im Bereich zwischen 450 nm und 500 nm ausfiel (Abb. 39). Alkoxysubstituierte Bi- und Terthiophene absorbieren hingegen bei deutlich niedrigeren Wellenlängen: 3,4'-Bis(butoxy)bithiophen (327 nm), **14** (346 nm), **16** (328 nm), TerEDOT (400 nm).^[55,177,178] Die Erhöhung der Halbwertsbreiten und das Ansteigen des α/β -Intensitätsverhältnisses schienen daher tatsächlich ein direktes Resultat schwacher elektronischer Kommunikation zu sein. Ob dies über einen *Superaustausch*-Mechanismus, bzw. *Charge-Transfer* oder doch durch geringste konjugative Effekte verläuft, wie BRÜCKNER *et al.* vermuten lassen, konnte nicht beantwortet werden.^[169]

6 Überführung ins Bauteil

Die allgemeine Eignung der aus den synthetisierten Monomeren hergestellten, leitfähigen Polymere für die Detektion von Gasen oder flüchtigen Komponenten wurde anhand einiger Beispiele dokumentiert. Hierfür wurde das Monomer elektrochemisch auf einer Interdigitalelektrode aus einer Lösung abgeschieden (Abb. 40).^[179,180] Dabei stand weniger die Quantifizierung der sensorischen Leistung als vielmehr die Durchführbarkeit sukzessiver Polymerisationsschritte zum Aufbau eines Sensor-Arrays und die Entwicklung eines Prozessprinzips für komplett organische Sensorelemente im Vordergrund.

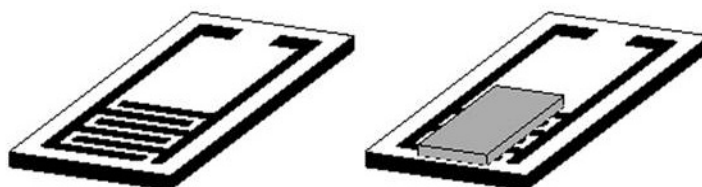


Abb. 40: Interdigitalelektrode vor (links) und nach (rechts) der Beschichtung mit leitfähigem Polymer.

6.1 Abscheidung leitfähiger Polymere auf einer Interdigitalelektrode

Der Versuchsaufbau bestand aus einem 25 mL Dreihalskolben, der mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode, einer Platindrahtkathode und einer Gold-Interdigitalelektrode als Arbeitselektrode bestückt wurde. Die Interdigitalelektrode wurde dabei durch fotolithografische Methoden auf einem Glassubstrat erstellt und bestand aus einer 5 nm Adhäsionsschicht Chrom sowie 100 nm Gold.⁷ Der Abstand der einzelnen Finger und auch deren Breite maß 40 μm . Eine 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat-Lösung in Dichlormethan oder einem Dichlormethan/Acetonitril Gemisch wurde mit dem Monomer in den Kolben gegeben und während des Prozesses gerührt (Tabelle 6). Spannungskontrolle erfolgte über einen Potentiostaten. Die Dauer der Elektropolymerisation wurde mit einer Stoppuhr gemessen. Nach erfolgter Elektropolymerisation wurde das Polymer zur Verminderung der Menge injizierter Ladungsträger und für deren Konzentration auf der Polymeroberfläche bei negativen Potentialen teilentladen (*Dedoping*), um die sensitiven Eigenschaften zu steigern.^[103] Danach wurde das Polymer in Acetonitril und/oder

⁷ Die Interdigitalelektroden wurden von Dr.-Ing. E. Becker (Institut für Hochfrequenztechnik) hergestellt und zur Verfügung gestellt.

Dichlormethan gewaschen und an der Luft getrocknet. Mit dem Mikroskop konnte bis auf den Fall von **71** sichergestellt werden, dass der Polymerfilm eine Verbindung der Elektrodenäste sicherstellt (Abb. 41). Die Polymerfilme zeigten bei Überprüfung mit einem Multimeter elektrische Leitfähigkeit, so dass für Sensitivitätsmessungen der elektrische Widerstand als Messgröße genutzt werden konnte. Nicht lineare Effekte konnten aufgrund der gleichbleibenden Bedingungen des Widerstandsmessverfahrens als konstant angesehen werden und wurden im Rahmen der Untersuchungen nicht näher betrachtet.

Tabelle 6: Bedingungen der Elektropolymerisation für **14**, **52**, **56** und **71**.

Monomer	Lösemittel	Polymerisation	Dedoping	Polymer
14 (45 mg, 73 μmol)	15 mL CH_2Cl_2 / ACN 1:1	5 s @ +0.6 V	3 s @ -0.1 V	Poly 14
52 (30 mg, 30 μmol)	15 mL CH_2Cl_2 / ACN 1:1	30 s @ +0.8 V	5 s @ -0.1 V	Poly 52
56 (15 mg, 15 μmol)	15 mL CH_2Cl_2	80 s @ +1.1 V	20 s @ -0.3 V	Poly 56
71 (30 mg, 34 μmol)	15 mL CH_2Cl_2 / ACN 1:1	60 s @ +2.0 V	---	Poly 71 ^[a]

[a] Es konnte kein geschlossener Polymerfilm erhalten werden.

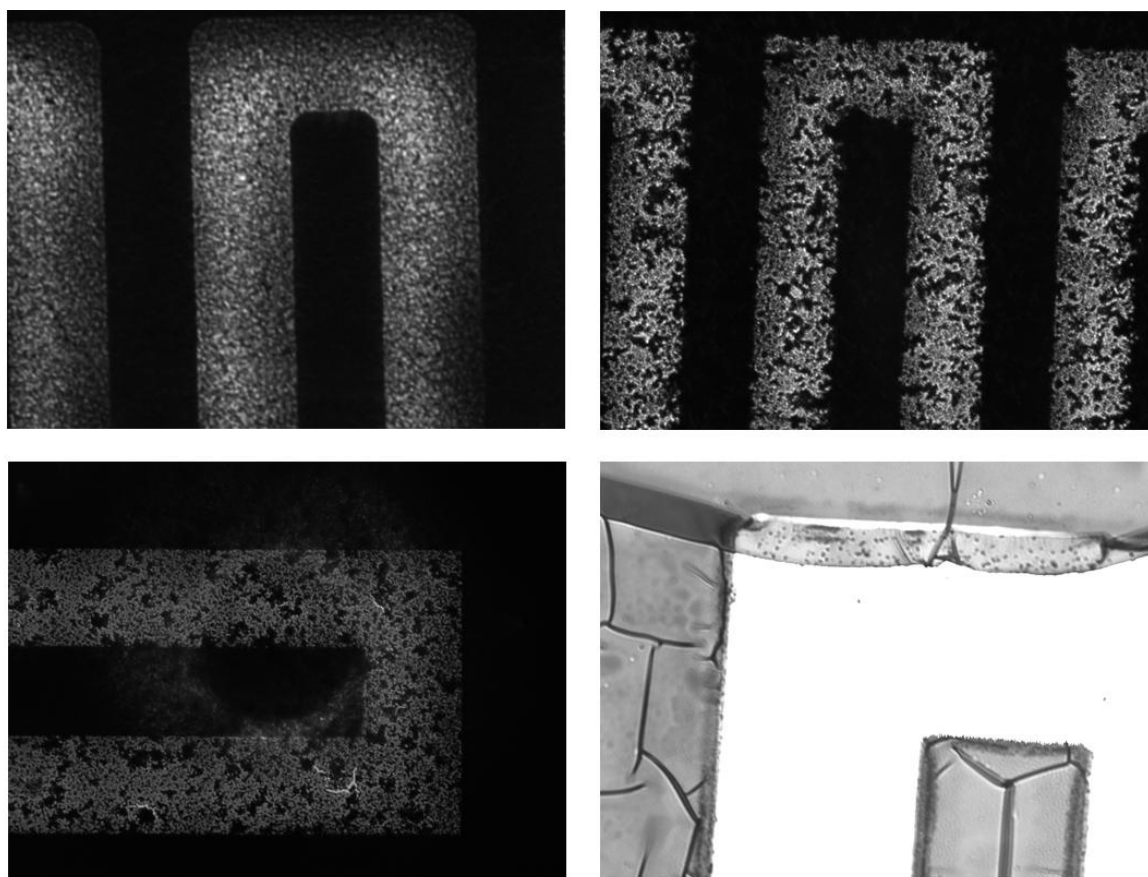


Abb. 41: Mikroskopaufnahmen der Interdigitalelektroden nach der Elektropolymerisation - oben links: Poly**14**; oben rechts: Poly**52**; unten links: Poly**56**; unten rechts: Poly**71**.

6.2 Beurteilung der Gassensitivität von Poly14, Poly52 und Poly56

In einer Analysekammer wurden Poly14, Poly52 und Poly56 abwechselnd einer Atmosphäre reiner Analytgase und synthetischer Luft (Stickstoff/Sauerstoff 80:20) ausgesetzt. Dabei wurde die Veränderung des elektrischen Widerstands aufgezeichnet (Abb. 42). Für Poly14 ergaben sich positive Ausschläge bei Propan und Ethan. Bei Methan konnte keine Sensorantwort erhalten werden. Kohlenmonoxid und -dioxid zeigten leichte Widerstandsabfälle. Poly52 zeichnete sich durch schlechtere Antwortsignale auf die Analyten aus. Nur für Propan und Ethan wurden positive Ausschläge detektiert. Technische Unzulänglichkeiten ließen die Signale anderer Gase im Rauschen verschwinden. Für Poly56 ergaben sich die besten Sensorantworten. Bei Alkanen trat ein Widerstandsanstieg auf, wobei sogar für Methan ein kleines Antwortsignal beobachtet wurde. Kohlendioxid verursachte ebenfalls einen Widerstandsanstieg, bei Kohlenmonoxid konnte hingegen keine Veränderung der Leitfähigkeit gemessen werden.

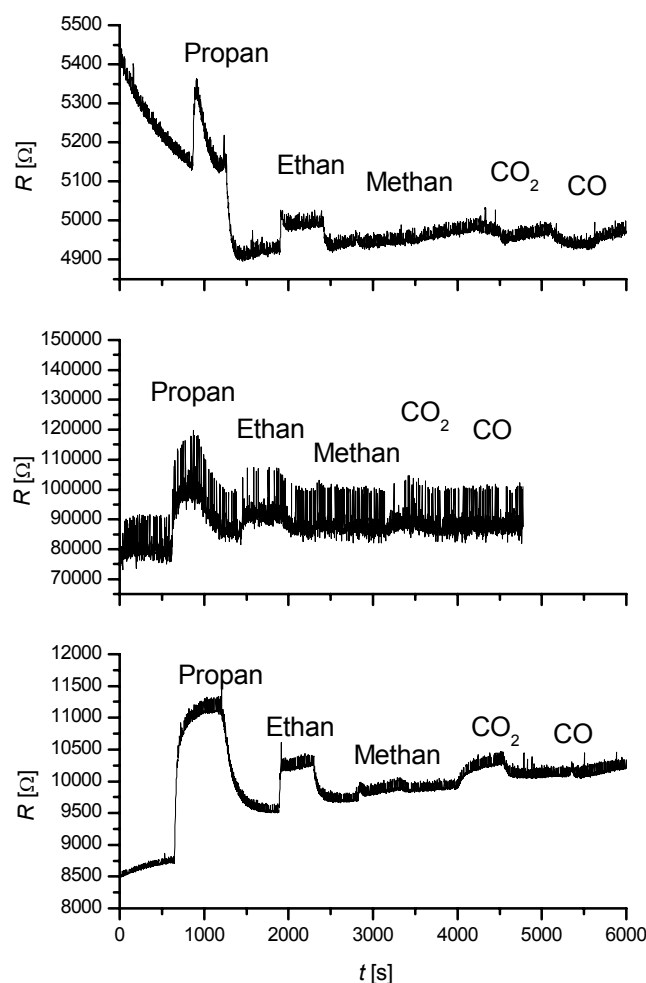


Abb. 42: Ansprechverhalten von Poly14 (oben), Poly52 (Mitte) und Poly56 (unten) auf verschiedene Gase.

6.3 Aufbau eines Sensor-Arrays aus Poly14 und Poly52

Mit den für die 40 μm Interdigitalelektroden geeigneten Prozessparametern wurden die Monomere **14** und **52** auf einem Glassubstrat als Poly**14** und Poly**52** auf jeweils zwei Interdigitalfeldern hintereinander abgeschieden. Aus Platzgründen mussten die Interdigitalfelder verkleinert werden. Die Fingerbreite und der Fingerabstand betrugen nur noch 20 μm .

Nach dem Abscheiden von Poly**14** auf dem ersten Interdigitalfeld wurde die Elektropolymerisation auf dem zweiten Feld wiederholt. Danach wurden beide Filme mit Acetonitril gewaschen. Die anschließende Überführung der Elektrode in eine Lösung mit dem Monomer **52**, zweimalige Polymerisation sowie Waschen mit Dichlormethan und Acetonitril ergaben ein Substrat, auf dem sich vier geschlossene, unabhängig voneinander vermessbare Polymerfilme befanden (Abb. 43).

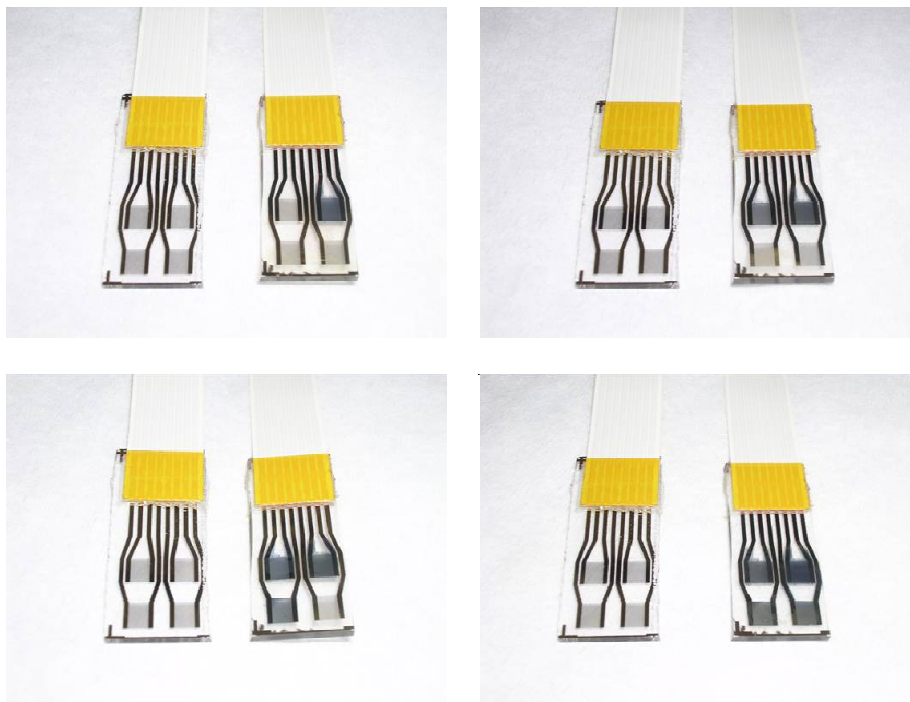


Abb. 43: Sukzessives Abscheiden leitfähiger Polymere auf einem Substrat. Zum Vergleich liegt links jeweils ein unbehandeltes Substrat. Rechtes Substrat: oben links: Poly**14**, oben rechts: Poly**14**, unten links: Poly**52**, unten rechts: Poly**52**.

Wurden die Polymerfilme Dämpfen leichtflüchtiger Lösemittel ausgesetzt, so ergaben sich typische Änderungen des elektrischen Widerstands. Unpolare Lösemittel wie Hexan, Pentan und Toluol führten zu einem Anstieg des Widerstands, polare wie Methanol, Ethanol und Aceton hingegen zu einem Abfall (Abb. 44). Es fiel auf, dass sich für Poly**14** der

Ursprungswiderstand nach Überführen in die Normalatmosphäre schnell wiedereinstellte, während für Poly52 bei den polaren Lösemitteln nicht nur eine starke Verzögerung sondern auch ein Basislinienversatz beobachtet wurde.

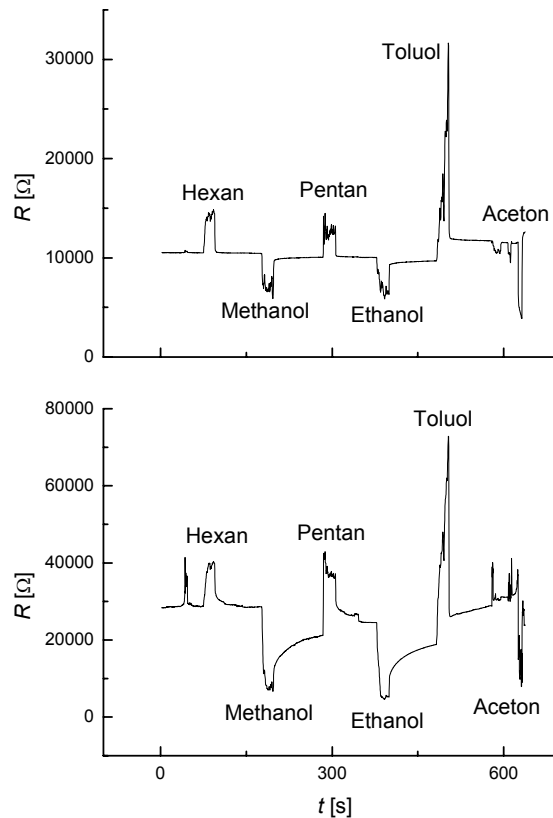


Abb. 44: Verhalten der Sensorfilme Poly14 (oben) und Poly52 (unten) auf dem Sensor-Array gegenüber Lösemitteldämpfen.

6.4 Aufbau einer vollständig organischen Sensoreinheit

Durch ortsselektive Elektropolymerisation wurde eine 40 μm Poly(ethylendioxythiophen):Poly(styrolsulfonsäure) (PEDOT:PSS) Interdigitalstruktur auf ein Goldnegativ abgeschieden und im Folgeschritt über einen Trennungsprozess auf eine Polyimidfolie übertragen.^{8 [29]} Auf die Kunststoffinterdigitalelektroden ließen sich die Monomere **14** (210 s @ 1.0 V) und **52** (60 s @ 1.0 V) polymerisieren (Abb. 45). Gegenüber Interdigitalelektroden auf einem Glassubstrat mussten jedoch höhere Potentiale und längere Polymerisationszeiten gewählt werden, um ein vollständiges Schließen des

⁸ Die organischen PEDOT:PSS Interdigitalelektroden wurden von Dr.-Ing. E. Becker (Institut für Hochfrequenztechnik) hergestellt und zur Verfügung gestellt.

Interdigitalbereichs zu gewährleisten. Diese Filme zeigten gegenüber Dämpfen organischer Lösemittel ebenfalls Widerstandsänderungen (Abb. 46). Dabei fiel die Qualität der Signale gegenüber der Referenz (Poly14 auf Glassubstrat) deutlich niedriger aus.



Abb. 45: links: PEDOT:PSS Interdigitalelektrode vor (links) und nach (rechts) der Bedeckung mit Sensorpolymer Poly52; Mitte: Mikroskopaufnahme der Interdigitalelektrode ohne Poly52, 200x; rechts: Mikroskopaufnahme der Interdigitalelektrode mit Poly52, 200x.

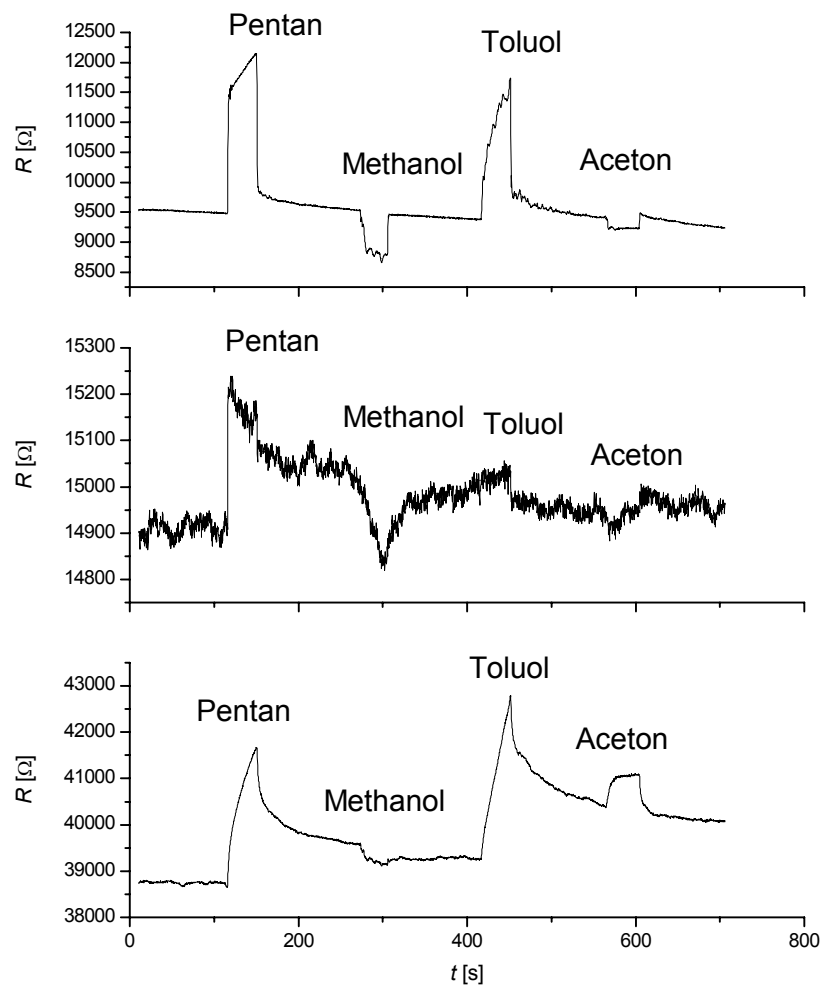


Abb. 46: Vergleich glasbasierter Sensor-Elektroden mit kunststoffbasierten: Poly14 auf Glas (oben), Poly14 auf Polyimid (Mitte), Poly52 auf Polyimid (unten).

6.5 Bewertung der Prozessierung und der sensorischen Eigenschaften

Die untersuchten Polymere Poly**14**, Poly**52** und Poly**56** wiesen generelle Eignung für den Einsatz in Sensorsystemen auf. Dabei unterschieden sich Thiophen/Porphyrin-Hybridpolymere gegenüber Poly(terthiophenen) in ihrer Sensorantwort auf Kohlenoxide vor allem durch das Vorzeichen der Widerstandsänderung. Während für Alkane generell ein Quellprozess des Polymers zum Anstieg des elektrischen Widerstands führte, schienen Kohlenoxide den Ladungsträgertransport in Poly**14** zu unterstützen.^[103] In Poly**52** und Poly**56** war dies nicht der Fall. Ursache könnte die Koordination des CO_x-Moleküls an das Metallzentrum gewesen sein.^[181-183]

Weiterhin wurde erstmals ein Sensor-Array auf einem Glassubstrat durch sukzessive Elektropolymerisationsschritte aufgebaut. Die sensitiven Eigenschaften der Polymere gegenüber Lösemitteldämpfen blieben erhalten, obwohl einzelne Filme mit verschiedenen Prozesslösungen in Berührung kamen. Interessant war die Differenzierung der Sensorantworten zwischen polaren und unpolaren Lösemitteln, wodurch die Theorie der Verbesserung des Ladungsträgertransports durch polare Moleküle gestützt wird.

Es wurde auch ein Sensorelement realisiert, welches komplett aus organischen Materialien aufgebaut wurde. Die Sensorleistung war zwar von geringerer Qualität als die der analogen Verbindungen auf einem Glassubstrat, aber dennoch nachweisbar. Eine Störursache könnte unter anderem das PEDOT sein, welches gegenüber Analyten auch selbst sensitiv sein sollte. Dies würde unter anderem erklären, warum mit Poly**52** bessere Ergebnisse als mit Poly**14** erzielt worden sind. Je mehr sich die Elektroden- und Sensorpolymere chemisch voneinander unterscheiden, desto eher dürfte eine definierte Sensorantwort zu erwarten sein.

Eine klare Quantifizierung der Sensorqualitäten war abschließend nicht möglich, da die Herstellungsprozesse der beschriebenen Bauteile nicht optimiert wurden. Unter Berücksichtigung der gewonnenen Erfahrungen scheint es möglich, die Sensoreigenschaften zukünftig deutlich zu verbessern. Dabei gilt es vor allem, folgenden Punkten Aufmerksamkeit zu schenken:

- 1) Die Rührgeschwindigkeit der Monomerlösung ist bei der Abscheidung des Sensorfilms ein entscheidender Faktor für die Qualität der Sensoroberfläche.
- 2) Die cyclovoltammetrische Abscheidung des Polymers sollte zu reproduzierbareren Polymereigenschaften führen.

- 3) Für das Verhältnis von Sensitivität zu *Dedoping* gibt es ein Maximum, welches es zu finden gilt.
- 4) Der Widerstandsmessprozess sollte so gestaltet sein, dass die Polung wechselt, um die Diffusion des Dotanden im elektrischen Feld zu vermeiden und so die Basislinie auf einem konstanten Level zu halten.

7 Zusammenfassung

Mit wenigen Thiophenstrukturelementen wurde eine hohe Anzahl divers funktionalisierter Oligothiopheneinheiten aufgebaut. Hierbei erwiesen sich vor allem Halogen-, Carbonyl-, Vinyl- und Ethinylthiophene als wertvolle Zwischenprodukte für spätere C-C-Küpfungsreaktionen via SUZUKI-, STILLE-, SONOGASHIRA-, HORNER-EMMONS- oder GRUBBS-Metathese-Protokollen.

Die Iodierungs- und Formylierungsreaktionen auf der Basis von Additionsreaktionen der kinetisch lithiierten Thiophenspezies **9** an ein passendes Elektrophil (I₂, DMF) führte dabei schnell und zuverlässig zu den Produkten **18** und **20**. Gegenüber bisher aus der Literatur bekannten Zugängen stellte dieses Verfahren eine wesentliche Verbesserung dar und verspricht bei Variation des Elektrophils zukünftig äußerst vielseitige Funktionalisierungsmöglichkeiten. Da mit **21** eine HECK-Kupplung zu **22** nicht möglich war, wurde als Alternative eine Homo-Metathese unter Verwendung des GRUBBS-Katalysators der zweiten Generation erfolgreich durchgeführt. Dies war für Vinylthiophene ein Novum und erschloss einen neuen Zugang zu vinylenfunktionalisierten Oligothiophensystemen. Verbindung **32** spielte dabei für diese Substanzklasse ebenfalls eine Schlüsselrolle und konnte gegenüber bekannten Synthesewegen auf einer vereinfachten Route dargestellt werden. Kern der Verbesserung war die Erkenntnis, dass ausgehend von *E/Z*-**31** die Dibromierung mit NBS zur Isomerisierung führte und sich ausschließlich *E*-**32** bildete.

Für die Synthese von Terthiophenen mit über eine Seitenkette angeordneten Funktionseinheiten wurde die literaturbekannte Verbindung **38** genutzt, die eine Differenzierung der 3-Position von der 2- und 5-Position erlaubte. So konnten neben Triphenylaminheiten vor allem Porphyrine über eine Vinylenkette an die 3-Position angebunden werden. Damit im Fall der Porphyrine verschiedene Metalle (Ni, Cu, Zn, Co) inseriert werden konnten, musste dem unterschiedlichen Verhalten der Metalloporphyrine in der VILSMEIER-Formylierung Rechnung getragen werden. So bedurften die Zink- und Coballderivate einen Umweg über die freie Base **58**, wobei für die Cobaltporphyrine die Metallinsertion generell als letzter Schritt empfohlen wird.

Neben der lateralen Anknüpfung von Porphyrinen an Thiopheneinheiten stand auch die lineare Verknüpfung im Mittelpunkt der Untersuchungen. Dabei wurde nicht der literaturbekannten Methode der Reaktion von Formyloligothiophenen mit porphyrinogenen Vorstufen Vorrang gewährt, sondern die periphere Oligothiopheneinheit durch sukzessive

Bromierungs/SUZUKI-Kupplungsschritte an der freien Base **48** aufgebaut (Schema 15). Diese Reaktionsführung bietet zukünftig mannigfaltige Variationsmöglichkeiten in der Seitenkette des Porphyrins, sowie die Freiheit, die Wahl des Metallzentrums an das Ende der Reaktionskaskade zu stellen.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigten sinkende Oxidationspotentiale bei Ausweitung der Oligothiophenstruktur und Substitution durch Alkoxyfunktionen. Für die meisten Monomere wurde in Multisweep-Experimenten schnelles Polymerwachstum beobachtet. Lediglich beim Ethinylenderivat **25** und den vinylenseitenkettenfunktionalisierten Terthiophenen **40**, **52**, **56**, **61** und **64** fanden durch die gewählten Polymerisationspotentiale Überoxidationen statt. Bei **25** konnten energiereiche Cumulenstrukturen, für die vinylenseitenkettenfunktionalisierten Terthiophene hingegen ungenügende Ladungsträgerstabilisierung verantwortlich gemacht werden. Mildere oxidative Bedingungen oder starke Elektronendonoren wie Triphenylamin (**43**, **44**) führten zur Minderung der destruktiven Nebenreaktionen.

Nach Zuordnung der Oxidationsprozesse bestätigte sich ein additives Verhalten für die Redoxprozesse in Thiophen/Triphenylamin- und Thiophen/Porphyrin-Hybridmonomeren. Demnach war es von besonderer Wichtigkeit, den ersten Oxidationsprozess bezüglich der funktionalen Einheit in der Form abzustimmen, dass dieser am Thiophen stattfindet. Besonders deutlich zeigte sich dies bei den linear verbundenen Thiophen/Porphyrin-Hybridmonomeren, die optimales Polymerwachstum erst bei Einführung einer Ethinyleneinheit (**84**) oder nach Ausweitung auf ein Terthiophensystem (**79-82**) aufwiesen. Eine Begründung fand sich nach DFT-Rechnungen zum einen in der konjugativen Entkopplung der direkt an Porphyrin geknüpften Thiopheneinheiten und zum anderen in den Polymerisationsprodukten. Erst dotierte Sexithiophene wiesen ausreichende Leitfähigkeit auf, so dass die für die Elektropolymerisation wichtigen Ladungsträger durch das abgeschiedene Polymer an die Oberfläche gelangen konnten.

Die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie unterstrich dabei das Wechselspiel von Thiophen- und Porphyrineinheiten. Anhand eines steigenden α/β -Bandenverhältnisses und der Verbreiterung der Soret-Bande wurde auf eine erhöhte elektronische Kommunikation zwischen den Systemen geschlossen. Diese konnte durch Konjugation wie bei **84** von starker Natur sein oder aber wie im Fall von **79-82** eher schwach ausgeprägt vorliegen.

Letztendlich wurden die Monomere **14**, **52** und **56** auch als Sensorelemente auf Interdigitalelektroden abgeschieden. Nach Evaluation geeigneter Prozessbedingungen gelang

die sukzessive Abscheidung von vier gassensitiven Filmen auf einem Substrat. Des Weiteren konnte mit einer PEDOT/PSS-Interdigitalelektrode erstmals ein komplett organisches Sensorelement realisiert werden. Die qualitative Eignung von Poly**14**, Poly**52** und Poly**56** für einen Einsatz in Sensoren wurde dabei in allen Bauteilen bestätigt. Gegenüber organischen Lösemitteln oder Gasen wie den niederen Alkanen und Kohlenoxiden reagierten sie gemäß ihrer Polarität mit einem Anstieg oder Abfall des elektrischen Widerstands.

8 Experimenteller Teil

8.1 Arbeitsmittel und allgemeine Angaben

8.1.1 Trocknen der Arbeitsmittel und Geräte

Die Glasgeräte wurden vor Benutzung unter Vakuum (1 mbar) mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt. Die Reaktionsführung wurde generell unter Stickstoff Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Zugabe der Reagenzien erfolgte dabei im Stickstoff-Gegenstrom oder über Septen. Es wurden über Molsieb gelagerte, absolutierte Lösemittel verwendet. Ausnahmen bildeten die SUZUKI-Kupplungen, Bromierungen mit NBS und die Herstellung von **48**. Hier kamen Lösemittel in HPLC-Qualität zum Einsatz. Die Verbindungen **1**, **4**, **5**, **11**, **28**, **30**, **35**, **41**, **45** und **47** waren kommerziell erhältlich. **2**^[112], **3**^[112], **6**^[113], **7**^[114], **8**^[115], **10**^[52], **13**^[116], **29**^[119], **36**^[68], **37**^[68], **38**^[68], **46**^[120], **48**^[121], **49**^[124], **50**^[125,126], **53**^[127], **54**^[127], **57**^[124,128], **58**^[127,129], **59**^[130], **65**^[121] und **83**^[123,126] wurden gemäß der Literatur synthetisiert.

8.1.2 Chromatographie

Für die **Dünnschichtchromatographie** (DC) wurden Kieselgelfolien POLYGRAM® SIL G/UV₂₅₄ aus Kunststoff (Fa. MACHEREY-NAGEL) verwendet. Fraktionen wurden im UV-Licht bei 254 nm und 366 nm oder durch VAUGHN'S Reagenz mit anschließendem Erhitzen visualisiert. Verwendete Laufmittel und *R_F*-Werte sind bei den jeweiligen Substanzen angegeben. **Flash-Chromatographie** (FC) wurde unter Stickstoffüberdruck in Chromatographie-Rohren mit „Kieselgel 60“ (Fa. FLUKA) durchgeführt.

8.1.3 Analytische Methoden

Für **NMR Experimente** standen die Geräte VARIAN MERCURYPLUS 200 (¹H-NMR / 199.98 MHz; ¹³C-NMR / 50.29 MHz), BRUKER DRX-400 (¹H-NMR / 400.14 MHz; ¹³C-NMR / 100.62 MHz) und BRUKER AVANCE 2 (¹H-NMR / 600.13 MHz; ¹³C-NMR / 150.90 MHz) zur Verfügung. Soweit nicht anders angegeben fanden die Messungen im Lösemittel CDCl₃ statt. ¹H-NMR Resonanzen wurden gegen Tetramethylsilan (TMS), ¹³C-NMR Signale gegen das CDCl₃-Triplett bei 77.3 ppm referenziert. Die Multiziplität eines Signals wurde durch s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, dd = Dublett von Dublett und dddd = Dublett von Dublett von Dublett von Dublett charakterisiert. Wenn ein Signal nicht eindeutig einem Kern zugeordnet werden konnte, dann wurden die möglichen Kerne durch einen Schrägstrich

getrennt, z.B. 2/5/7. Für den Fall, dass ein Signal mehreren Kernen angehört, so wurden die Kerne durch ein Komma getrennt, z.B. 2,5,7. Die freien Basen der Porphyrine zeigten aufgrund der NH-Tautomerie ein breites Signal für die β -Kohlenstoffe.^[159] Außer für den Fall von **63** konnten die α -Kohlenstoffe an der freien Base nicht aufgelöst werden.

EI- und ESI-Massenspektren (MS) wurden am *Institut für Organische Chemie* der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG auf einem MAT 95 (FA. THERMOFINNIGAN), bzw. MAT 95XLT (FA. THERMOFINNIGAN) aufgenommen: niederaufgelöstes EI (Elektronenstoßionisation, 70 eV), hochauflösendes EI mit *peak matching* Methode bei einer Auflösung von 10.000 und Perfluorkerosin (PFK) zur Kalibration, ESI Spannungen betrugen im positiven Messmodus 1.3-1.8 kV. Während der ESI-Messungen konnte im Fall der Porphyrine nicht nur das protonierte Adduktion ($M+H^+$), sondern auch das Molekülion (M^+) aufgrund von Oxidationsprozessen beobachtet werden.^[184] Da es zu einer parallelen Detektion beider Spezies kam, waren die Isotopenmuster nicht immer identisch mit den theoretisch berechneten. **APCI-Messungen** wurden am *Institute of Organic Chemistry and Biochemistry*, ACADEMY OF SCIENCES OF THE CZECH REPUBLIK, Prag aufgenommen: hochauflösend (HRMS) LTQ Orbitrap XL (FA. THERMO FISHER SCIENTIFIC); niederaufgelöst (LRMS) LC Fleet (FA. THERMO FISHER SCIENTIFIC). **GC-MS Spektren** wurden am *Institut für Organische Chemie* der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG mit einer Kombination aus einem Agilent 6890 Gaschromatographen (Phenomenex ZB5-MS, 30 m x 0.25 mm ID, $t_f = 0.25 \mu m$) und einem GCACCU TOF JMS-T100GC (FA. JEOL) Massenspektrometer (Elektronenstoßionisation, 70 eV) aufgenommen.

UV/Vis-Absorptionsmessungen wurden am *Institut für Organische Chemie* der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG an einem CARY 100 BIO (Fa. VARIAN) durchgeführt. Als Lösemittel kam CH_2Cl_2 zur Verwendung (UVASOLVE, Fa. MERCK). Bandenschultern sind durch sh. = shoulder gekennzeichnet. Ebenfalls an diesem Institut wurden **IR-Spektren** an einem FTIR-Spektrometer ATR DIAMANT TENSOR 27 (Fa. BRUKER) mit der Diamant-ATR-Technik aufgenommen. Die Intensität der Signale ist durch s = stark (*strong*), m = mittel (*medium*), und w = schwach (*weak*) gekennzeichnet.

Elementaranalysen (EA) führte das *Institut für Pharmazeutische Chemie* der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG durch.

Schmelzpunkte wurden mit einem STUART-MELTING-POINT SMP3 in offenen Glaskapillaren oder via DSC-Messung (Peakonset-Methode) an einem METTLER DSC 20 bestimmt.

Für die **Cyclovoltammetrie** wurde ein METROHM μ AUTOLAB mit einer 1 mm Platin-Arbeits Elektrode, einer Platindraht-Gegenelektrode und einer gesättigten Ag/AgCl-Referenzelektrode ausgestattet. Zudem wurde in einer 0.1 M Stammlösung aus Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat in Dichlormethan eine Analytkonzentration von 0.1 mM eingestellt. Der Spannungsvorschub betrug 100 mV/s. Das Fc/Fc^+ Redoxpaar wurde mit 0.65 V bestimmt.

8.1.4 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

8.1.4.1 Kristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$

Das feste Rohprodukt wurde im angegebenen Lösemittelgemisch bei Raumtemperatur gelöst und das leichter flüchtige CH_2Cl_2 anschließend unter reduziertem Druck bei 50 °C entfernt. Der in der methanolischen Phase ausgefallene Feststoff wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

8.1.4.2 Filtration durch SiO_2

Das Rohprodukt wurde in wenig CH_2Cl_2 gelöst und auf ein Kieselgelbett gegeben. Danach wurde solange mit CH_2Cl_2 gespült bis die starke Rotfärbung der Porphyrine im Eluat nachließ. Nach Entfernen der Lösemittel erhielt man einen Feststoff, der entweder getrocknet werden konnte oder in einem weiteren Reinigungsschritt kristallisiert wurde.

8.1.4.3 SUZUKI-Kupplungen (AAV 1)

Eine Lösung aus Bromthiophen, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Boronsäure **10**, wässriger Na_2CO_3 -Lösung und DME oder DMF wurde unter Rückfluss stark gerührt. Die Reaktion wurde mittels DC verfolgt. Nach Vollendung der Reaktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und Wasser hinzugegeben. Anschließend wurde extrahiert und die vereinigten organischen Phasen gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und filtriert. Nach Entfernen der Lösemittel wurde das Rohprodukt mittels FC oder Kristallisation gereinigt.

8.1.4.4 STILLE-Kupplungen (AAV 2)

Eine Lösung aus Bromthiophen, Pd_2dba_3 , Stannan **13**, $\text{P}(2\text{-furyl})_3$ und THF wurde unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels DC verfolgt. Nach Vollendung der Reaktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und Wasser hinzugegeben. Anschließend wurde

extrahiert und die vereinigten organischen Phasen gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und filtriert. Nach Entfernen der Lösemittel wurde das Rohprodukt mittels FC gereinigt.

8.1.4.5 HORNER-EMMONS-Reaktionen (AAV 3)

Die Formylverbindung wurde zusammen mit dem Phosphonat **38** in DME gelöst. NaH (60%ig in Mineralöl) wurde bei Raumtemperatur hinzugegeben und die Lösung gerührt. Nachdem das Ende der Reaktion mittels DC bestimmt wurde, wurde H_2O bei Raumtemperatur zugefügt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach anschließendem Trocknen (MgSO_4) wurden zuletzt die Lösemittel entfernt und das Rohprodukt mittels FC gereinigt.

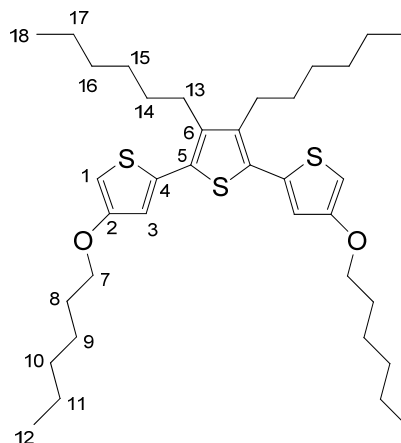
8.1.4.6 Metallinsertionen (AAV 4)

a) Die freie Porphyrinbase wurde zusammen mit dem jeweiligen Metallacetat in DMF erhitzt. Nach Vollendung der Reaktion wurde das Rohprodukt durch Zugabe von H_2O gefällt. Nach Filtrieren und Waschen wurde das Rohprodukt entweder aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ kristallisiert oder durch FC gereinigt.

b) Die freie Porphyrinbase wurde zusammen mit dem jeweiligen Metallacetat in DMF oder einem Lösemittelgemisch aus THF/ CHCl_3 /MeOH erhitzt. Nach Vollendung der Reaktion und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde CH_2Cl_2 zur Reaktionslösung gegeben. Die organische Lösung wurde anschließend gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und filtriert. Zum Schluss wurde das Lösemittel entfernt. In einigen Fällen waren weitere Reinigungsschritte durch Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ und/oder FC notwendig.

8.1.5 Synthesevorschriften

8.1.5.1 3,4'-Bis(hexoxy)-3',4'-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophen (**14**)



AAV 1: **3** (1.50 g, 3.65 mmol), **10** (2.00 g, 8.77 mmol), Pd(PPh₃)₄ (360 mg, 312 μmol, 4 mol%), DME (29 mL), 1 M wässrige Na₂CO₃-Lösung (22 mL), Rühren unter Rückfluss für 4 h, Zugabe von H₂O (40 mL), Extraktion mit Et₂O (3x 50 mL), Waschen mit H₂O (40 mL) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (40 mL), FC (Hexan/CH₂Cl₂ 7:1, *R_f* = 0.23): **14** (1.60 g, 2.59 mmol, 72 %), schwach gelbes Öl.

¹H-NMR (200 MHz): δ = 6.79 (d, ⁴*J*_{1,3} = 1.7 Hz, 2 H, 1-H), 6.20 (d, ⁴*J*_{3,1} = 1.7 Hz, 2 H, 3-H), 3.95 (t, ³*J*_{7,8} = 6.5 Hz, 4 H, 7-H), 2.67 (t, ³*J*_{13,14} = 7.0 Hz, 4 H, 13-H), 1.85-1.26 (m, 32 H, 8-11-H, 14-17-H), 0.98-0.88 (m, 12 H, 12, 18-H).

¹³C-NMR (50 MHz): δ = 157.5 (s, C-2), 140.4 (s, C-5), 135.1 (s, C-6), 130.3 (s, C-4), 118.2 (d, C-3), 97.3 (d, C-1), 70.3 (t, C-7), 31.9 (t, C-14), 31.8 (t, C-16), 31.0 (t, C-10), 29.9 (t, C-8), 29.5 (t, C-15), 28.3 (t, C-13), 26.0 (t, C-9), 22.91 (t, C-11/17), 22.87 (t, C-11/17), 14.4 (q, C-12/18), 14.3 (q, C-12/18).

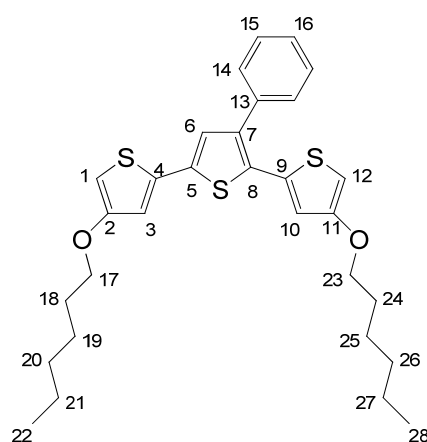
MS (EI): *m/z* (%): 616/618 (100/16) [M⁺•].

UV/Vis: λ [nm] (ε) = 346 (16200), 268 (12200), 228 (10900).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3117 (w), 2953 (m), 2925 (s), 2856 (m), 1554 (m), 1531 (s), 1462 (m), 1361 (s), 1170 (s), 1027 (m), 923 (w), 863 (w), 817 (m), 725 (w).

EA: C₃₆H₅₆O₂S₃ (617.02): ber. C 70.08 H 9.15 S 15.59
gef. C 70.08 H 9.11 S 14.96.

8.1.5.2 4,4''-Bis(hexoxy)-3'-phenyl-2,2':5',2''-terthiophen (**15**)



AAV 1: **7** (2.43 g, 7.64 mmol), **10** (4.30 g, 18.85 mmol), Pd(PPh₃)₄ (750 mg, 650 μ mol, 4 mol%), 1 M wässrige Na₂CO₃-Lösung (45 mL), DME (29 mL), Rühren unter Rückfluss für 22 h, Zugabe von H₂O (40 mL), Extraktion mit Et₂O (3x 60 mL), Waschen mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (50 mL), FC (Hexan/CH₂Cl₂ 10:1, *R_f* = 0.09): **15** (800 mg, 1.52 mmol, 42 %), gelbes Öl.

¹H-NMR (200 MHz): δ = 7.40-7.32 (m, 5 H, 14-16-H), 7.08 (s, 6-H), 6.86 (d, ⁴*J*_{12,10} = 1.6 Hz, 12-H), 6.64 (d, ⁴*J*_{1,3} = 1.6 Hz, 1-H), 6.12 (d, ⁴*J*_{10,12} = 1.6 Hz, 10-H), 6.07 (d, ⁴*J*_{3,1} = 1.6 Hz, 3-H), 3.93 (t, ³*J*_{23,24} = 6.5 Hz, 2 H, 23-H), 3.85 (t, ³*J*_{17,18} = 6.5 Hz, 2 H, 17-H), 1.80-1.64 (m, 4 H, 7-H, 18,24-H), 1.50-1.32 (m, 12 H, 19-21,25-27-H), 0.95-0.82 (m, 6 H, 22,28-H).

¹³C-NMR (50 MHz): 157.9 (s, C-2), 157.4 (s, C-11), 139.7 (s, C-7), 136.1 (s, C-13), 135.9 (s, C-5), 135.3 (s, C-8), 134.4 (s, C-4), 130.9 (s, C-9), 129.5 (d, C-15), 128.7 (d, C-14), 127.9 (d, C-16), 127.0 (d, C-6), 118.8 (d, C-10), 116.4 (d, C-3), 98.0 (d, C-1), 96.7 (d, C-12), 70.4 (t, C-17/23), 70.3 (t, C-17/23), 31.84 (t, C-20/26), 31.83 (t, C-20/26), 29.4 (t, C-18/24),

29.4 (t, C-18/24), 25.98 (t, C-19/25), 25.95 (t, C-19/25), 22.9 (t, C-21/27), 22.9 (t, C-21/27), 14.4 (t, C-22/28), 14.3 (t, C-22/28).

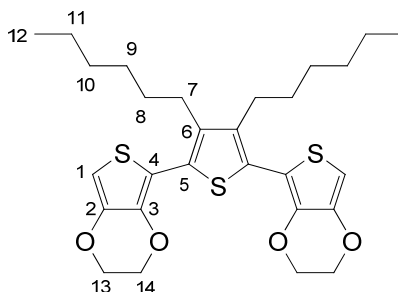
MS (EI): m/z (%): 524/526 (100/16) [$M^{+\bullet}$], 356/358 (20/4).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 364 (18000), 267 (18600), 228 (16100).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3115 (w), 3059 (w), 3029 (w), 2927 (m), 2858 (w), 1557 (m), 1532 (m), 1498 (m), 1450 (m), 1365 (m), 1167 (s), 1025 (m), 925 (w), 865 (w), 817 (m), 762 (m), 729 (w).

EA: $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{S}_3$ (524.80) ber. C 68.66 H 6.91 S 18.33
 gef. C 68.53 H 6.96 S 18.09.

8.1.5.3 2,5-Bis[3,4-(ethyldioxy)thien-2-yl]-3,4-dihexylthiophen (**16**)



AAV 2: **3** (2.05 g, 5.00 mmol), **13** (3.27 g, 10.73 mmol), Pd_2dba_3 (400 mg, 440 μmol , 4 mol%), $\text{P}(2\text{-furyl})_3$ (800 mg, 3.43 mmol), THF (13 mL), Rühren unter Rückfluss für 90 h, Zugabe von H_2O (20 mL), Extraktion mit Et_2O (3x 50 mL), zweimal Waschen mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (40 mL), FC (Hexan/ CH_2Cl_2 2:1, R_f = 0.09): **16** (1.30 g, 2.44 mmol, 49 %), schwach gelber Feststoff (Schmp. 80 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): δ = 6.34 (s, 2 H, 1-H), 4.23 (t, $^3J_{14,13}$ = 5.2 Hz, 4 H, 14-H), 4.20 (t, $^3J_{13,14}$ = 5.2 Hz, 4 H, 13-H), 2.64 (t, $^3J_{7,8}$ = 8.0 Hz, 4 H, 7-H), 1.52-1.29 (m, 16 H, 7-11-H), 0.88 (t, 6 H, 12-H).

^{13}C -NMR (50 MHz): δ = 141.5 (s, C-2), 141.2 (s, C-3), 138.4 (s, C-5), 127.8 (s, C-6), 110.8 (s, C-4), 99.1 (s, C-1), 65.0 (t, C-14), 64.7 (t, C-13), 31.8 (t, C-8), 30.7 (t, C-10), 29.9 (t, C-9), 28.5 (t, C-7), 22.9 (t, C-11), 14.4 (q, C-12).

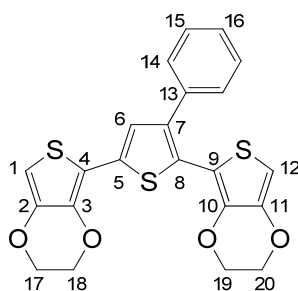
MS (EI): m/z (%): 532/534 (100/16) $[\text{M}^{+\bullet}]$, 391/393 (20/4) $[\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S}]$.

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 328 (14500), 271 (15100), 228 (12300).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3113 (w), 2957 (w), 2921 (m), 2854 (m), 1538 (s), 1501 (m), 1483 (m), 1436 (s), 1359 (s), 1270 (w), 1219 (w), 1167 (m), 1068 (s), 1013 (m), 964 (w), 928 (w), 900 (s), 864 (w), 789 (w), 723 (m), 709 (m).

EA: $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{S}_3$ (532.18) ber. C 63.12 H 6.81 S 18.06
 gef. C 63.57 H 6.73 S 18.05.

8.1.5.4 2,5-Bis[3,4-(ethylenedioxy)thien-2-yl]-3-phenylthiophen (**17**)



AAV 2: **7** (2.54 g, 8.00 mmol), **13** (4.94 g, 16.20 mmol), Pd_2dba_3 (640 mg, 700 μmol , 4 mol%), $\text{P}(\text{2-furyl})_3$ (1.28 g, 5.48 mmol), THF (20 mL), Rühren unter Rückfluss für 40 h, Zugabe von H_2O (20 mL), Extraktion mit Et_2O (3x 30 mL), Waschen mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (20 mL), FC (Hexan/ CH_2Cl_2 1:2, R_f = 0.63): **17** (2.40 g, 5.45 mmol, 68 %), gelber Feststoff (Schmp. 86-96 $^\circ\text{C}$).

^1H -NMR (200 MHz): δ = 7.42-7.30 (m, 5 H, 14-16-H), 7.20 (s, 6-H), 6.22 (s, 12-H), 6.20 (s, 1-H), 4.34-4.20 (m, 8 H, 17-20-H).

^{13}C -NMR (50 MHz): 142.1 (s, C-2), 141.5 (s, C-11), 139.7 (s, C-7), 138.6 (s, C-10), 138.0 (s, C-3), 136.9 (s, C-13), 133.9 (s, C-8), 129.4 (d, C-15), 128.5 (d, C-16), 127.6 (d, C-14), 127.0 (s, C-13), 125.6 (d, C-6), 112.2 (s, C-4), 110.8 (s, C-9), 99.4 (d, C-1), 97.4 (d, C-12), 65.3 (t, C-19/20), 64.9 (t, C-19/20), 64.8 (t, C-17/18), 64.7 (t, C-17/18).

MS (EI): m/z (%): 442/440 (100/14) $[\text{M}^{+\bullet}]$, 343/345 (32/4) $[\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2]$.

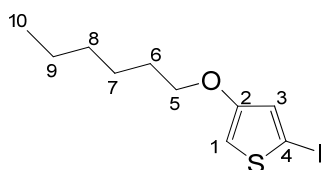
HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_3$ $[\text{M}^{+\bullet}]$: 440.0211, gef. 440.0207.

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 361 (18800), 274 (17900), 229 (15900), 221 (14700).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3106 (w), 3055 (w), 2977 (w), 2921 (w), 2867 (w), 1539 (w), 1503 (m), 1481 (m), 1434 (m), 1360 (m), 1247 (w), 1165 (m), 1137 (w), 1064 (s), 1017 (m), 969 (w), 908 (m), 886 (m), 837 (w), 761 (m).

EA : $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{OIS}$ (450.56)	ber.	C 59.98	H 3.66	S 21.83
	gef.	C 59.90	H 3.98	S 20.95.

8.1.5.5 4-Hexoxy-2-iodthiophen (**18**)



Diisopropylamin (3.40 g, 33.60 mmol, 1.1 Äquiv.) und THF (30 mL) wurden auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 20.5 mL, 32.80 mmol, 1.1 Äquiv.) wurde langsam hinzugegeben. Danach wurde für fünf Minuten auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und anschließend wieder auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. 3-Hexoxythiophen **8** (5.66 g, 30.76 mmol) wurde hinzuge tropft und die Lösung für weitere 30 Minuten gerührt. Zur gekühlten Reaktionslösung wurde eine Lösung aus I_2 (7.76 g, 30.58 mmol, 1.0 Äquiv.) und THF (20 mL) über eine Spritze unter starkem Rühren möglichst schnell hinzugegeben. Die Mischung entfärbte sich innerhalb weniger Sekunden, wodurch das Ende der Reaktion gekennzeichnet gewesen ist. Sofort wurde

eine gesättigte wässrige $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (40 mL) hinzugegeben, um restliches I_2 oder lithiierte Komponenten zu entfernen. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit CH_2Cl_2 (3x 120 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen getrocknet (MgSO_4) sowie filtriert. Nach Entfernen der Lösemittel wurde das Rohprodukt mittels FC (Hexan/ CH_2Cl_2 5:1, $R_f = 0.46$) gereinigt. Man erhielt ein gelbes Öl, welches ein Gemisch aus **18** und **19** (8.40 g, 73 % **18**, 11 % **19**) darstellte. Im ^1H -NMR Spektrum lag das β -Proton von **19** bei 6.80 ppm (s, 1 H) und konnte so für die Bestimmung der Verhältnisse herangezogen werden. Diese lagen im Bereich von **18/19** = 6:1 bis 9:1. Das Gemisch konnte in Folgereaktionen entweder direkt eingesetzt oder aber mittels Vakuumdestillation weiter gereinigt werden (140-145 °C/1 mbar). So waren auch Verhältnisse >50:1 zugänglich.

^1H -NMR (200 MHz): $\delta = 6.89$ (d, $^4J_{3,1} = 1.8$ Hz, 1 H, 3-H), 6.23 (d, $^4J_{1,3} = 1.8$ Hz, 1H, 1-H), 3.88 (t, $^3J_{5,6} = 6.5$ Hz, 2H, 5-H), 1.82-1.65 (m, 2 H, 6-H), 1.51-1.23 (m, 6 H, 7-9 H), 0.90 (t, $^3J_{10,9} = 6.6$ Hz, 3 H, 10-H).

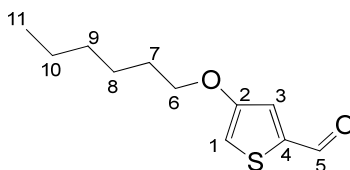
^{13}C -NMR (50 MHz): $\delta = 158.1$ (s, C-2), 129.3 (d, C-3), 103.4 (d, C-1), 72.5 (s, C-4), 70.5 (t, C-5), 31.8 (t, C-8), 29.3 (t, C-6), 25.9 (t, C-7), 22.8 (t, C-9), 14.3 (q, C-10).

GC-MS: t_R [min] (M^{+*}) = 16.90 (310), 20.11 (436).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 266 (4800), 234 (8500).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3115 (w), 2952 (w), 2927 (w), 2857 (w), 1538 (s), 1467 (w), 1419 (w), 1354 (s), 1166 (s), 1046 (w), 1025 (m), 971 (w), 939 (w), 904 (w), 862 (w), 817 (m), 726 (w).

EA : $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OIS}$ (310.20)	ber. C 38.72	H 4.87	S 10.34
	gef. C 38.70	H 4.73	S 9.87.

8.1.5.6 2-Formyl-4-hexoxythiophen (**20**):

Diisopropylamin (20 mL) und THF (50 mL) wurden auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 22.5 mL, 36.00 mmol, 1.2 Äquiv.) wurde langsam hinzugegeben. Die Lösung wurde für fünf Minuten auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und danach erneut auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 3-Hexoxythiophen **8** (5.48 g, 29.73 mmol) wurde hinzu getropft und die Lösung für 30 Minuten gerührt. Es folgte schnelle Zugabe von DMF (7.40 g, 84.24 mmol, 2.8 Äquiv.). Nach 1 h bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Reaktionslösung auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und das Rühren für 1 h fortgesetzt. DC zeigte fast vollständigen Umsatz des Edukts an. Die Lösung wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 5%iger wässriger KOH (100 mL) hydrolysiert und für weitere zehn Minuten gerührt. Nach Extraktion mit CH_2Cl_2 (3x 150 mL) wurden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen (100 mL) und getrocknet (MgSO_4). Zum Schluss wurden die Lösemittel entfernt und das Rohprodukt mittels FC (Hexan/ CH_2Cl_2 3:2, $R_f = 0.20$) gereinigt: **20** (5.96 g, 28.07 mmol, 94 %), farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): $\delta = 9.82$ (d, $^4J_{5,1} = 1.2\text{ Hz}$, 1 H, 5-H), 7.40 (d, $^4J_{3,1} = 1.8\text{ Hz}$, 1 H, 3-H), 6.22 (dd, $^4J_{1,3} = 1.8\text{ Hz}$, $^5J_{1,5} = 1.2\text{ Hz}$, 1 H, 1-H), 3.97 (t, $^3J_{6,7} = 6.5\text{ Hz}$, 2 H, 6-H), 1.86 - 1.70 (m, 2 H, 7-H), 1.54 - 1.24 (m, 6 H, 8-10 H), 0.91 (t, $^3J_{11,10} = 6.5\text{ Hz}$, 3 H, 11-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz): $\delta = 183.0$ (d, C-5), 158.4 (s, C-2), 141.4 (s, C-4), 126.9 (d, C-3), 108.5 (d, C-1), 71.0 (t, C-6), 31.8 (t, C-9), 29.3 (t, C-7), 25.9 (t, C-8), 22.8 (t, C-10), 14.3 (q, C-11).

MS (EI): m/z (%): 212 (24) [$\text{M}^{+\bullet}$], 128 (100) [$\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_{13} + \text{H}$].

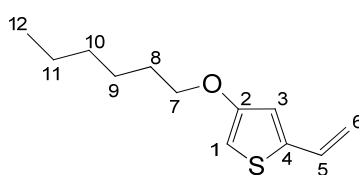
HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ [$\text{M}^{+\bullet}$]: 212.0871, gef. 212.0870.

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 327 (5000), 261 (12800).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3104 (w), 2929 (w), 2858 (w), 1670 (s), 1551 (m), 1441 (s), 1409 (w), 1355 (m), 1231 (m), 1184 (m), 1150 (w), 1020 (m), 917 (w), 877 (w), 836 (w), 725 (m).

EA: C₁₁H₁₆O₂S (212.31) ber. C 62.23 H 7.60 S 15.10
gef. C 62.02 H 7.47 S 14.70.

8.1.5.7 4-Hexoxy-2-vinylthiophen (**21**):



1. Methode (STILLE-Kupplung):

2-Iodthiophen **18** (1.00 g, 3.22 mmol) wurde in DMF (50 mL) gelöst. PdCl₂(PPh₃)₂ (50 mg, 71 µmol, 2 mol%) und Tributylvinylstannan (1.51 g, 4.76 mmol) wurden hinzugegeben und die Lösung auf 60 °C für zwei Tage erhitzt. Obwohl DC keine Veränderungen zeigte, wurde die Reaktionslösung nach Abkühlen auf Raumtemperatur aufgearbeitet. H₂O (30 mL) wurde hinzugegeben und die Mischung mit CH₂Cl₂ (3x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (MgSO₄). Nach Entfernen der Lösemittel wurde mittels FC (Hexan/CH₂Cl₂ 5:1, *R_f* = 0.60) gereinigt: **21** (550 mg, 2.60 mmol, 81 %), schwach gelbes Öl.

Das ¹³C-NMR Spektrum zeigte Tributylzinn als Verunreinigung (δ = 28.1, 27.1, 17.8, 13.9).

2. Methode (WITTIG-Reaktion):

Eine Lösung aus Methyl(triphenyl)phosphoniumbromid (3.37 g, 9.42 mmol) und KO^tBu (1.37 g, 12.20 mmol) in THF (100 mL) wurde bei 0 °C für 15 Minuten gerührt. Aldehyd **20** (1.00 g, 4.70 mmol) wurde tropfenweise hinzugegeben. Nach 2.5 h wurde gesättigte wässrige NH₄Cl-Lösung (50 mL) zugefügt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige mit CH₂Cl₂ (3x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (MgSO₄) und filtriert. Nach Entfernen der Lösemittel wurde mit FC (Hexan/CH₂Cl₂ 5:1, *R_f* = 0.60) gereinigt: **21** (970 mg, 4.60 mmol, 98 %), farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): δ = 6.76 (dddd, $^3J_{5,6\text{trans}}$ = 17.2 Hz, $^3J_{5,6\text{cis}}$ = 11.0 Hz, $^4J_{5,3}$ = 0.5 Hz, $^5J_{5,1}$ = 0.5 Hz, 1 H, 5-H), 6.66 (d, $^4J_{3,1}$ = 1.6 Hz, 1 H, 3-H), 6.07 (d, $^4J_{1,3}$ = 1.6 Hz, 1 H, 1-H), 5.54 (d, $^3J_{6,5}$ = 17.2 Hz, 1 H, 6-H_{trans}), 5.12 (d, $^3J_{6,5}$ = 11.0 Hz, 1 H, 6-H_{cis}), 3.91 (t, $^3J_{7,8}$ = 6.5 Hz, 2 H, 7-H), 1.83-1.67 (m, 2 H, 8-H), 1.49-1.24 (m, 6 H, 9-11 H), 0.90 (t, $^3J_{12,11}$ = 6.6 Hz, 3 H, 12-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz): δ = 157.6 (s, C-2), 141.3 (s, C-4), 130.2 (d, C-5), 118.1 (d, C-3), 113.4 (t C-6), 96.3 (d, C-1), 70.3 (t, C-7), 31.8 (t, C-10), 29.4 (t, C-8), 25.9 (t, C-9), 22.8 (t, C-11), 14.3 (q, C-12).

MS (EI): m/z (%): 210 (18) [$\text{M}^+\bullet$], 126 (100).

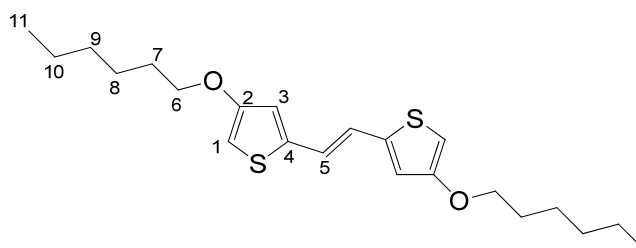
HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OS}$ [$\text{M}^+\bullet$]: 210.1079, gef. 210.1082.

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 298 (5500), 258 (11500).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3120 (w), 3090 (w), 2954 (w), 2929 (w), 2859 (w), 1623 (w), 1549 (s), 1458 (n), 1361 (m), 1227 (w), 1177 (m), 1149 (m), 1028 (m), 976 (m), 896 (m), 871 (w), 824 (m), 701 (m).

EA: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OS}$ (210.34) ber. C 68.52 H 8.63 S 15.24
gef. C 68.59 H 8.56 S 14.57.

8.1.5.8 (*E*)-1,2-Bis[4-(hexoxy)thiophen-2-yl]ethen (**22**):



Vinylthiophen **21** (900 mg, 4.28 mmol) und Grubbs' Katalysator der zweiten Generation (100 mg, 118 μmol , 3 mol%) wurden in Toluol (15 mL) gelöst. Die Lösung wurde für 18 h

unter Rückfluss gerührt. Nachdem DC den Verbrauch des Edukts anzeigte, wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösemittel entfernt. FC (Hexan/CH₂Cl₂ 5:1, R_f = 0.17) ergab einen gelben Feststoff, der aus EtOH (15 mL) kristallisiert wurde: **22** (680 mg, 1.73 mmol, 81 %), schwach gelber Feststoff (Schmp. 96-98 °C).

¹H-NMR (200 MHz): δ = 6.88 (s, 2 H, 5-H), 6.71 (d, $^4J_{3,1}$ = 1.6 Hz, 2 H, 3-H), 6.17 (d, $^4J_{1,3}$ = 1.6 Hz, 2 H, 1-H), 3.92 (t, $^3J_{6,7}$ = 6.5 Hz, 4 H, 6-H), 1.84-1.67 (m, 4 H, 7-H), 1.53-1.22 (m, 12 H, 8-10 H), 0.90 (t, $^3J_{11,10}$ = 6.7 Hz, 6 H, 11-H).

¹³C-NMR (50 MHz): δ = 157.8 (s, C-2), 140.4 (s, C-4), 121.5 (d, C-5), 118.3 (d, C-3), 96.6 (d, C-1), 70.3 (t, C-6), 31.8 (t, C-9), 29.4 (t, C-7), 25.9 (t, C-8), 22.8 (t, C-10), 14.3 (q, C-11).

MS (EI): m/z (%): 392 (100) [$M^{+\bullet}$], 224 (39) [$M^{+\bullet} - 2 \text{ C}_6\text{H}_{13} + 2 \text{ H}$], 206 (74).

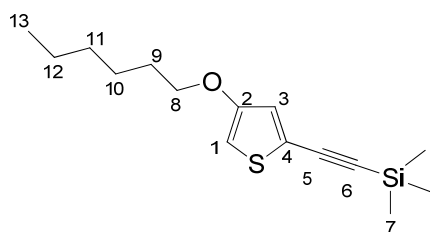
HRMS (EI): ber. für C₂₂H₃₂O₂S₂ [$M^{+\bullet}$]: 392.1844, gef. 392.1840.

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 357 (21300), 285 (11800), 226 (6000).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3108 (w), 2957 (w), 2918 (m), 2873 (m), 2853 (m), 1552 (m), 1476 (m), 1458 (m), 1369 (m), 1271 (m), 1202 (m), 1179 (m), 1153 (m), 1074 (w), 1044 (w), 999 (m), 981 (w), 936 (m), 915 (w), 869 (w), 819 (m), 707 (s).

EA: C₂₂H₃₂O₂S₂ (392.62) ber. C 67.30 H 8.22 S 16.33
 gef. C 67.54 H 8.00 S 15.97.

8.1.5.9 4-Hexoxy-2-(trimethylsilylethynyl)thiophen (**23**)



(Trimethylsilyl)ethin (2.26 g, 23.00 mmol), Diisopropylamin (3.04 g, 30.00 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (670 mg, 955 μmol , 6 mol%) und CuI (95 mg, 500 μmol , 3 mol%) wurden zu einer gerührten Lösung aus **18** (5.00 g, 16.12 mmol) in THF (30 mL) bei Raumtemperatur gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur zeigte DC den Verbrauch von **18** an. Es wurde H_2O (100 mL) hinzugegeben. Die Mischung wurde mit CH_2Cl_2 (3x 80 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen getrocknet (MgSO_4). Nach Filtration und Entfernen der Lösemittel wurde das Rohprodukt durch FC (Hexan/ CH_2Cl_2 10:1, $R_f = 0.39$) gereinigt: **23** (4.45 g, 15.86 mmol, 98 %), schwach gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): $\delta = 6.63$ (d, $^4J_{3,1} = 1.7$ Hz, 1 H, 3-H), 5.91 (d, $^4J_{1,3} = 1.7$ Hz, 1H, 1-H), 3.67 (t, $^3J_{8,9} = 6.5$ Hz, 2H, 8-H), 1.59-1.42 (m, 2 H, 9-H), 1.27-1.00 (m, 6 H, 10-12 H), 0.67 (t, $^3J_{13,12} = 6.6$ Hz, 3 H, 13-H), 0.00 (s, 9 H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz): $\delta = 156.7$ (s, C-2), 124.4 (d, C-3), 121.9 (s, C-4), 100.0 (d, C-1), 98.8 (s, C-6), 98.0 (s, C-5), 70.5 (t, C-8), 31.7 (t, C-11), 29.3 (t, C-9), 25.8 (t, C-10), 22.8 (t, C-12), 14.2 (q, C-13), 0 (q, C-7).

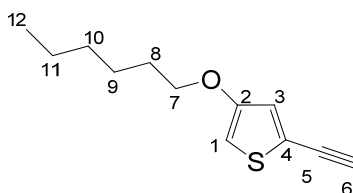
MS (EI): m/z (%): 280 (23) [$\text{M}^{+\bullet}$], 265 (16) [$\text{M}^{+\bullet} - \text{CH}_3$], 196 (52) [$\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_{13} + \text{H}$], 181 (100) [$\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_{13} + \text{H} - \text{CH}_3$].

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{OSSi}$ [$\text{M}^{+\bullet}$]: 280.1317, gef. 280.1321.

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 335 (900, sh.), 297 (9100), 265 (10400), 256 (11400).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3116 (w), 2957 (w), 2931 (w), 2860 (w), 2147 (w), 1545 (m), 1445 (w), 1366 (w), 1249 (w), 1178 (w), 1143 (m), 1025 (w), 839 (s), 758 (m).

EA: $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{OSSi}$ (280.50) ber. C 64.23 H 8.62 S 11.43
gef. C 64.13 H 8.32 S 11.07.

8.1.5.10 2-Ethynyl-4-(hexoxy)thiophen (**24**):

Verbindung **23** (4.40 g, 15.69 mmol) wurde in MeOH (20 mL) gelöst. K_2CO_3 (5.2 g, 37.63 mmol) wurde hinzugegeben und die Mischung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. DC zeigte kompletten Verbrauch von **24** an. Nach Zugabe gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung (20 mL) wurde die Mischung mit CH_2Cl_2 (3x 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet ($MgSO_4$) und filtriert. Nach Entfernen der Lösemittel wurde das Rohprodukt mittels FC (Hexan/ CH_2Cl_2 5:1, R_f = 0.30) gereinigt: **24** (3.24 g, 15.55 mmol, 99 %), schwach gelbes Öl.

1H -NMR (200 MHz): δ = 6.91 (d, $^4J_{3,1}$ = 1.7 Hz, 1 H, 3-H), 6.17 (d, $^4J_{1,3}$ = 1.7 Hz, 1H, 1-H), 3.91 (t, $^3J_{7,8}$ = 6.5 Hz, 2 H, 7-H), 3.30 (s, 1 H 6-H), 1.83-1.57 (m, 2 H, 8-H), 1.52-1.24 (m, 6 H, 9-11 H), 0.90 (t, $^3J_{12,10}$ = 6.7 Hz, 3 H, 12-H).

^{13}C -NMR (50 MHz): δ = 156.8 (s, C-2), 125.1 (d, C-3), 120.8 (s, C-4), 100.1 (d, C-1), 81.4 (d, C-6), 77.5 (s, C-5), 70.6 (t, C-7), 31.8 (t, C-10), 29.4 (t, C-8), 25.9 (t, C-9), 22.8 (t, C-11), 14.3 (q, C-12).

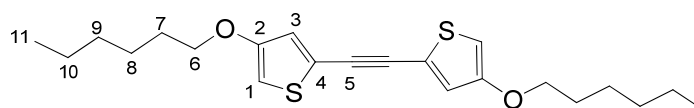
MS (EI): m/z (%): 208 (20) [$M^{+\bullet}$], 124 (100) [$M^{+\bullet} - C_6H_{13} + H$].

HRMS (EI): ber. für $C_{12}H_{16}OS$ [$M^{+\bullet}$]: 208.0922, gef. 208.0929.

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 291 (6300), 248 (9900).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3306 (w), 3118 (w), 2954 (w), 2929 (w), 2859 (w), 2105 (m), 1545 (s), 1443 (m), 1364 (m), 1174 (s), 1120 (m), 1023 (m), 874 (w), 829 (m), 711 (m).

EA : $C_{12}H_{16}OS$ (208.32)	ber. C	69.19	H	7.74	S	15.39
	gef. C	69.25	H	7.49	S	15.15.

8.1.5.11 1,2-Bis[4-(hexoxy)thiophen-2-yl]ethin (**25**)

2-Iodthiophen **18** (500 mg, 1.61 mmol), 2-Ethynylthiophen **24** (416 mg, 2.00 mmol), Diisopropylamin (305 mg, 3.01 mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (70 mg, 100 μmol , 6 mol%) wurden in THF (5 mL) gelöst und CuI (20 mg, 105 μmol , 6 mol%) hinzugegeben. Die Lösung wurde für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. DC zeigte eine neue Fraktion, die später als Produkt identifiziert wurde. CH_2Cl_2 (50 mL) wurde hinzugegeben, die organische Phase mit H_2O (50 mL) sowie gesättigter wässriger NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen und anschließend getrocknet (MgSO_4). Nach Filtration und Entfernen der Lösemittel ergab FC (Hexan/ CH_2Cl_2 2:1, $R_f = 0.78$) das Produkt: **25** (580 mg, 1.48 mmol, 92 %), dunkelroter Feststoff (Schmp. 71 °C).

Im ^1H -NMR Spektrum wurde eine kleine Verunreinigung beobachtet, die entfernt werden konnte, wenn man den Feststoff in MeOH (5 mL) unter Rückfluss rührte und danach die noch heiße MeOH Phase mit einer Pipette in einen weiteren Kolben überführte. Nach Abkühlung im Tiefkühlschrank auf -18 °C wurden gelbe Kristalle erhalten. Alternativ konnte der rote Feststoff auch sublimiert werden (275 °C / 1 mbar).

^1H -NMR (200 MHz): $\delta = 6.90$ (d, $^4J_{3,1} = 1.7$ Hz, 2 H, 3-H), 6.22 (d, $^4J_{1,3} = 1.7$ Hz, 2 H, 1-H), 3.93 (t, $^3J_{6,7} = 6.5$ Hz, 4 H, 6-H), 1.84-1.67 (m, 4 H, 7-H), 1.51-1.25 (m, 12 H, 8-10 H), 0.90 (t, $^3J_{11,10} = 6.5$ Hz, 6 H, 11-H).

^{13}C -NMR (50 MHz): $\delta = 157.1$ (s, C-2), 124.0 (d, C-3), 121.5 (s, C-4), 100.5 (d, C-1), 86.7 (s, C-5), 70.6 (t, C-6), 31.8 (t, C-9), 29.4 (t, C-7), 25.9 (t, C-8), 22.8 (t, C-10), 14.3 (q, C-11).

MS (EI): m/z (%): 390 (53) [$\text{M}^{+\bullet}$], 306 (19) [$\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{H}_{13} + \text{H}$], 222 (100) [$\text{M}^{+\bullet} - 2 \text{C}_6\text{H}_{13} + 2 \text{H}$].

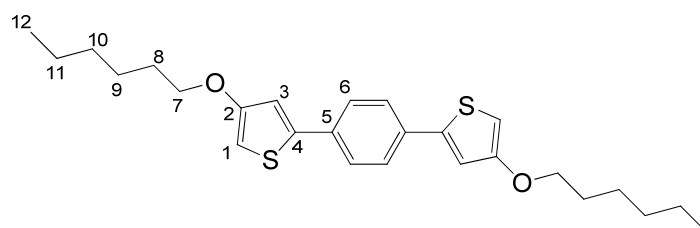
HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_2$ [$\text{M}^{+\bullet}$]: 390.1687, gef. 390.1675.

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 342 (14200), 330 (17400), 278 (12000), 261 (12500).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3125 (w), 2937 (m), 2922 (m), 2865 (m), 2852 (m), 1560 (m), 1484 (w), 1466 (m), 1371 (m), 1345 (w), 1243 (m), 1172 (s), 1125 (m), 1057 (w), 1024 (s), 1003 (w), 958 (w), 869 (m), 827 (m), 732 (m), 700 (s).

EA: $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_2$ (390.60) ber. C 67.65 H 7.74 S 16.42
gef. C 67.77 H 7.60 S 16.00.

8.1.5.12 1,4-Bis[4-(hexoxy)thiophen-2-yl]benzol (**27**)



AAV 1: **26** (2.00 g, 8.48 mmol), **10** (4.84 g, 21.22 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (600 mg, 519 μmol , 3 mol%), DME (50 mL), 2 M wässrige Na_2CO_3 -Lösung (40 mL), Rühren unter Rückfluss für 6 h, Zugabe von H_2O (50 mL), Extraktion mit CH_2Cl_2 (3x 50 mL), FC (Hexan/ CH_2Cl_2 5:1, $R_f = 0.15$): **27** (3.50 g, 8.28 mmol, 97 %), schwach gelber Feststoff (Schmp. 95-99 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): $\delta = 7.54$ (s, 4 H, 6-H), 7.00 (d, $^4J_{3,1} = 1.6$ Hz, 2 H, 3-H), 6.18 (d, $^4J_{1,3} = 1.6$ Hz, 2 H, 1-H), 3.95 (t, $^3J_{7,8} = 6.5$ Hz, 4 H, 7-H), 1.86-1.69 (m, 4 H, 8-H), 1.55-1.21 (m, 12 H, 9-11 H), 0.91 (t, $^3J_{11,10} = 6.6$ Hz, 6 H, 12-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz): $\delta = 158.2$ (s, C-2), 142.2 (d, C-4), 133.8 (s, C-5), 125.9 (d, C-6), 115.8 (d, C-3), 97.0 (d, C-1), 70.3 (t, C-7), 31.8 (t, C-10), 29.5 (t, C-8), 26.0 (t, C-9), 22.9 (t, C-11), 14.3 (q, C-12).

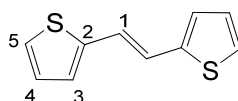
MS (EI): m/z (%): 442 (98) [$\text{M}^+ \bullet$], 358 (22) [$\text{M}^+ \bullet - \text{C}_6\text{H}_{13} + \text{H}$], 274 (100) [$\text{M}^+ \bullet - 2 \text{C}_6\text{H}_{13} + 2 \text{H}^+$].

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 343 (28400), 278 (13100), 228 (11900).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3111 (w), 2954 (w), 2935 (m), 2867 (w), 2853 (w), 1562 (m), 1512 (m), 1476 (w), 1460 (m), 1445 (m), 1405 (w), 1368 (m), 1343 (m), 1250 (w), 1171 (m), 1127 (w), 1113 (w), 1058 (w), 1031 (m), 1003 (w), 977 (m), 926 (w), 866 (m), 816 (s), 727 (w).

EA: $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{S}_2$ (442.68) ber. C 70.54 H 7.74 S 14.49
 gef. C 70.53 H 7.73 S 14.11.

8.1.5.13 (*E/Z*)-1,2-Bis(thien-2-yl)ethen (**31**)



Zum Phosphoniumsalz **29** (5.08 g, 11.57 mmol) und KO^tBu (1.699 g, 15.14 mmol) in THF (100 mL) wurde bei 0 °C **30** (1.16 g, 10.34 mmol) zugetropft. Danach wurde die Lösung für 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend mit 1 M wässriger HCl (100 mL) versetzt. Nach Zugabe gesättigter wässriger NaCl-Lösung (50 mL) wurde mit CH_2Cl_2 (2x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend zweimal mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung (2x 100 mL) gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Nach Entfernen der Lösemittel wurde das Rohprodukt mit FC (Hexan/ CH_2Cl_2 2:1, R_f = 0.61), gereinigt: **31** (1.70 g, 8.84 mmol, 85 %), schwach gelblicher Feststoff (Schmp. 134 °C).

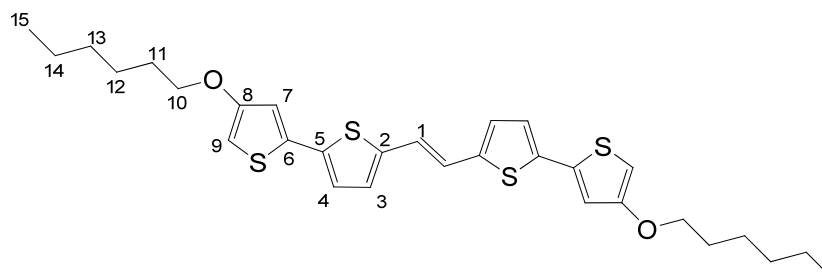
Nach ^{13}C -NMR Spektrum handelte es sich um ein *E/Z*-Isomerengemisch, weshalb für das ^1H -NMR Spektrum nur Signaltbereiche ohne Zuordnung angegeben sind. Auf eine weiterführende Charakterisierung wurde verzichtet. Letztendlich konnte der zweifelsfreie Nachweis von **31** über die Bromierung zu **32** erbracht werden.

^1H -NMR (200 MHz): δ = 7.24-7.21, 7.14-7.12, 7.12-7.10, 7.03-6.95.

^{13}C -NMR (50 MHz): δ = 142.6 (s), 139.3 (s), 128.6 (d), 128.0 (d), 127.1 (d), 126.5 (d), 126.3 (d), 124.6 (d), 123.1 (d), 121.7 (d).

BrC1=CC=C(S1)/C=C/C2=CC=C(S2)Br

EA: C ₁₀ H ₆ Br ₂ S ₂ (350.09)	ber.	C 34.31	H 1.73	S 18.32
	gef.	C 34.54	H 1.80	S 18.49.

8.1.5.15 (*E*)-1,2-Bis[4'-hexoxy-5:2'-bithiophen-2-yl]ethen (**33**)

AAV 1: **32** (1.00 g, 2.86 mmol), **10** (2.00 g, 8.6 mmol), Pd(PPh₃)₄ (350 mg, 303 μmol, 5 mol%), DME (35 mL), 2 M Na₂CO₃-Lösung (20 mL), Rühren unter Rückfluss für 3 h, Zugabe von H₂O (50 mL), Extraktion mit CH₂Cl₂ (3x 50 mL). An dieser Stelle wurden Probleme mit der Löslichkeit erkannt. Nach Eindampfen der organischen Lösemittel auf 100 mL wurde ein roter Feststoff abfiltriert. Dieser Feststoff wurde aus Toluol (100 mL) kristallisiert: **33** (1.20 g, 2.15 mmol, 75 %), oranger Feststoff (Schmp. 146 °C)

¹H-NMR (400 MHz): δ = 7.03 (d, ³J_{4,3} = 3.8 Hz, 2 H, 4-H), 6.93 (s, 2 H, 1-H), 6.91 (d, ³J_{3,4} = 3.8 Hz, 2 H, 3-H), 6.85 (d, ⁴J_{7,9} = 1.7 Hz, 2 H, 7-H), 6.13 (d, ⁴J_{9,7} = 1.7 Hz, 2 H, 9-H), 3.95 (t, ³J_{10,11} = 6.5 Hz, 4 H, 10-H), 1.81-1.73 (m, 4 H, 11-H), 1.50-1.40 (m, 4 H, 12-H), 1.40-1.30 (m, 8 H, 13,14-H), 0.95-0.89 (m, 6 H, 15-H).

¹³C-NMR (100 MHz): 157.8 (s, C-8), 141.5 (s, C-2), 136.5 (s, C-5), 135.7 (s, C-6), 127.1 (d, C-3), 124.0 (d, C-4), 121.3 (d, C-1), 116.1 (d, C-7), 96.6 (d, C-9), 70.3 (t, C-10), 31.6 (t, C-13), 29.2 (t, C-11), 25.7 (t, C-12), 22.6 (t, C-14), 14.0 (q, C-15).

MS (EI): *m/z* (%): 556/557/558 (100/32/22) [M⁺ •], 388/389/390 (30/8/6) [M⁺ • – 2 C₆H₁₃ + 2 H].

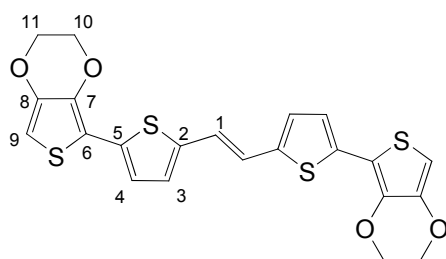
UV/Vis: λ [nm] (ε) = 428 (50300), 251 (13800), 227 (13300).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3124 (w), 3074 (w), 3004 (w), 2954 (w), 2932 (m), 2900 (w), 2863 (w), 2849 (w), 1564 (m), 1528 (m), 1484 (w), 1470 (m), 1371 (m), 1340 (m), 1258 (m), 1238 (w),

1216 (w), 1157 (s), 1125 (m), 1057 (w), 1030 (m), 1002 (w), 958 (w), 934 (m), 870 (w), 846 (m), 797 (s), 740 (w), 721 (w).

EA: C₃₀H₃₆O₂S₄ (556.87) ber. C 64.71 H 6.52 S 23.03
gef. C 64.87 H 6.48 S 22.85.

8.1.5.16 (*E*)-1,2-Bis[3',4'-ethyldioxy-5:2'-bithiophen-2-yl]ethen (**34**)



AAV 2: **32** (1.50 g, 4.30 mmol), **13** (3.05 g, 10 mmol), Pd₂dba₃ (400 mg, 440 μmol, 5 mol%), P(2-furyl)₃ (800 mg, 3.43 mmol), THF (15 mL), Rühren unter Rückfluss für 3.5 h, Zugabe von H₂O (20 mL), Extraktion mit CH₂Cl₂ (3x 30 mL), Waschen mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (50 mL), FC (Hexan/CH₂Cl₂ 1:1, *R_f* = 0.63): **34** (1.40 g, 2.96 mmol, 69 %), roter Feststoff (Schmp. 228 °C).

¹H-NMR (400 MHz): δ = 7.09 (d, ³*J*_{4,3} = 3.8 Hz, 2 H, 4-H), 6.96 (s, 2 H, 1-H), 6.90 (d, ³*J*_{3,4} = 3.8 Hz, 2 H, 3-H), 6.23 (s, 2 H, 9-H), 4.37-4.34 (m, 4 H, 11-H), 4.27-4.24 (m, 4 H, 10-H).

¹³C-NMR (100 MHz): 141.9 (s, C-7), 140.8 (s, C-2), 137.7 (s, C-8), 133.7 (s, C-5), 126.5 (d, C-3), 123.3 (d, C-4), 120.9 (d, C-1), 112.5 (s, C-6), 97.2 (d, C-9), 65.0 (t, C-10), 64.6 (t, C-11).

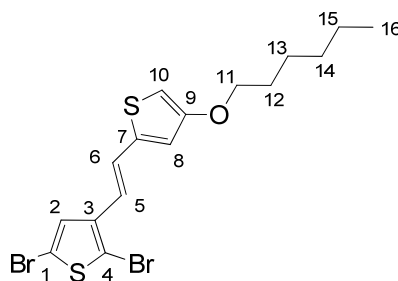
MS (EI): *m/z* (%): 472/471/472 (100/24/20) [M⁺].

UV/Vis: λ [nm] (ε) = 436 (48500), 342 (9300), 328 (8800), 256 (15000), 228 (12600).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3128 (w), 3066 (w), 3004 (w), 2978 (w), 2919 (w), 2871 (w), 1493 (s), 1465 (m), 1448 (m), 1430 (m), 1363 (m), 1278 (w), 1237 (w), 1205 (w), 1159 (m), 1136 (w), 1060 (s), 1013 (m), 938 (m), 912 (s), 876 (m), 791 (s), 707 (m).

EA: C₂₂H₁₆O₄S₄ (472.62) ber. C 55.91 H 3.41 S 27.14
 gef. C 56.05 H 3.44 S 27.38.

8.1.5.17 (*E*)-2,5-Dibrom-3-[2-(4-(hexoxy)thiophen-2-yl)vinyl]thiophen (**39**)



AAV 3: **20** (1.80 g, 8.48 mmol), **38** (3.70 g, 9.44 mmol), DME (20 mL), NaH (60%ig in Mineralöl, 420 mg, 10.50 mmol), Rühren unter Rückfluss für 1.5 h, Zugabe von H₂O (50 mL), Extraktion mit CH₂Cl₂ (3x 50 mL), FC (Hexan/CH₂Cl₂ 2:1, *R_f* = 0.60): **39** (3.20 g, 7.11 mmol, 83 %), gelber Feststoff (Schmp. 78-80 °C).

¹H-NMR (400 MHz): δ = 7.13 (s, 1 H, 9-H), 6.88 (d, ³*J*_{6,5} = 16.0 Hz, 1 H, 6-H), 6.76 (d, ⁴*J*_{8,10} = 1.6 Hz, 1 H, 8-H), 6.75 (d, ³*J*_{5,6} = 16.0 Hz, 1 H, 5-H), 6.14 (d, ⁴*J*_{10,8} = 1.6 Hz, 1 H, 10-H), 3.92 (t, ³*J*_{11,12} = 6.6 Hz, 2 H, 11-H), 1.80-1.71 (m, 2 H, 12-H), 1.49-1.39 (m, 2 H, 13 H), 1.37-1.29 (m, 4 H, 14-15 H), 0.94-0.87 (m, 3 H, 16-H).

¹³C-NMR (100 MHz): δ = 157.7 (s, C-9), 139.9 (s, C-7), 138.6 (s, C-3), 127.2 (d, C-2), 124.3 (d, C-5), 119.3 (d, C-6), 118.6 (d, C-8), 111.9 (s, C-10), 110.0 (s, C-7), 97.1 (d, C-10), 70.1 (t, C-11), 31.6 (t, C-14), 29.2 (t, C-12), 25.7 (t, C-13), 22.6 (t, C-15), 14.0 (q, C-16).

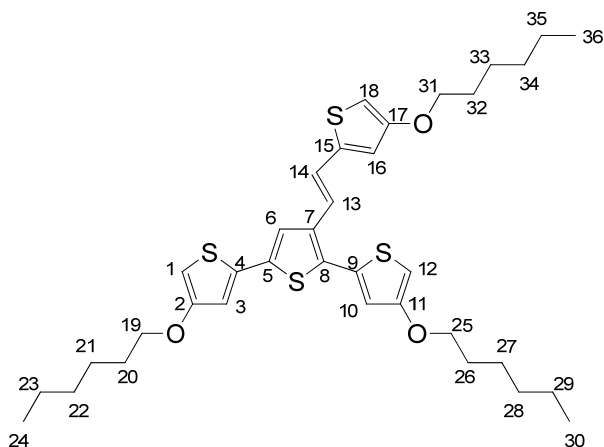
MS (EI): *m/z* (%): 448/450/452 (9/20/11) [M⁺•], 206 (100) [M⁺• - 2 Br - C₆H₁₃ + 2 H].

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 341 (20900), 287 (15100), 274 (15800), 229 (11100).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3115 (w), 3024 (w), 2951 (w), 2932 (m), 2853 (m), 1620 (w), 1552 (s), 1522 (m), 1452 (s), 1368 (m), 1346 (w), 1270 (m), 1181 (m), 1153 (m), 1127 (m), 1059 (w), 1024 (m), 1005 (m), 945 (s), 929 (m), 895 (w), 870 (m), 827 (w), 812 (m), 729 (w).

EA: C₁₆H₁₈Br₂OS₂ (450.25) ber. C 42.68 H 4.03 S 14.24
 gef. C 42.55 H 4.03 S 14.14.

8.1.5.18 (*E*)-2-[2-(4,4'-Bis(hexoxy)-2,2':5',2''terthiophen-3'-yl)vinyl]-4-hexoxythiophen
(40)



AAV 1: **39** (1.50 g, 3.33 mmol), **10** (1.83 g, 8.00 mmol), Pd(PPh₃)₄ (390 mg, 337 μmol, 5 mol%), DME (25 mL), 2 M wässrige Na₂CO₃-Lösung (20 mL), Rühren unter Rückfluss für 2 h, Zugabe von H₂O (50 mL), Extraktion mit CH₂Cl₂ (3x 50 mL), FC (Hexan/CH₂Cl₂ 2:1, *R_f* = 0.47): **40** (1.90 g, 2.89 mmol, 86 %), gelbes Öl. Lösen des Öls in EtOH und kühlen für drei Tage auf -18 °C ergab einen gelben Feststoff (Schmp. 56 °C).

¹H-NMR (400 MHz): δ = 7.25 (s, 1 H, 6-H), 7.13 (d, ³*J*_{13,14} = 15.9 Hz, 1 H, 13-H), 6.98 (d, ³*J*_{14,13} = 15.9 Hz, 1 H, 14-H), 6.84 (d, ⁴*J*_{3,1} = 1.7 Hz, 1 H, 3-H), 6.83 (d, ⁴*J*_{10,12} = 1.7 Hz, 1 H, 10-H), 6.74 (d, ⁴*J*_{16,18} = 1.6 Hz, 1 H, 16-H), 6.24 (d, ⁴*J*_{12,10} = 1.7 Hz, 1 H, 12-H), 6.11 (d, ⁴*J*_{1,3} = 1.7 Hz, 1 H, 1-H), 6.08 (d, ⁴*J*_{18,16} = 1.6 Hz, 1 H, 18-H), 3.97 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 2 H, 19/25/31-H), 3.95 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 2 H, 19/25/31-H), 3.93 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 2 H, 19/25/31-H), 1.82-1.73 (m, 6 H, 20,26,32-H), 1.54-1.29 (m, 18 H, 21-23,27-29,33-35-H), 0.97-0.88 (m, 9 H, 24,30,36-H).

^{13}C -NMR (100 MHz): δ = 157.75 (s, C-11), 157.70 (s, C-17), 157.67 (s, C-2), 140.8 (s, C-15), 136.3 (s, C-5), 135.7 (s, C-7), 134.9 (s, C-4), 133.6 (s, C-9), 132.0 (s, C-8), 123.6 (d, C-14), 121.7 (d, C-6), 121.0 (d, C-13), 119.1 (d, C-10), 117.8 (d, C-16), 116.5 (d, C-3), 98.6 (d, C-12), 96.8 (d, C-1), 96.6 (d, C-18), 70.24 (t, C-19/25/31), 70.20 (t, C-19/25/31), 70.1 (t, C-19/25/31), 31.6 (t, C-22,28,34), 29.2 (t, C-20,26,32), 25.7 (t, C-21,27,33), 22.6 (t, C-23,29,35), 14.0 (q, 3 C, C-24,30,36).

MS (EI): m/z (%): 656/657/658 (100/42/25) [$\text{M}^{+\bullet}$].

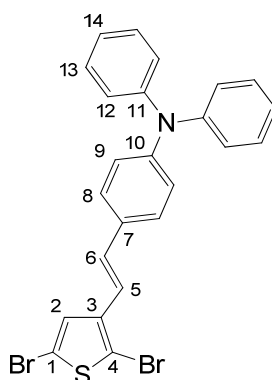
HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{S}_3$ [$\text{M}^{+\bullet}$]: 656.2487, gef. 656.2474.

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 345 (34900), 288 (20300), 227 (13600), 224 (13700).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3120 (w), 2928 (m), 2856 (m), 1569 (w), 1551 (s), 1526 (m), 1488 (m), 1465 (m), 1350 (s), 1277 (w), 1168 (s), 1151 (s), 1070 (w), 1047 (w), 1031 (m), 1016 (w), 1000 (m), 918 (w), 863 (w), 828 (w), 809 (s), 725 (w).

EA: $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{S}_4$ (657.02): ber. C 65.81 H 7.36 S 19.52
 gef. C 66.35 H 7.37 S 19.20.

8.1.5.19 (*E*)-4-[2-(2,5-dibromthiophen-3-yl)vinyl]-*N,N*-diphenylanilin (**42**)



AAV 3: **41** (2.00 g, 7.30 mmol), **38** (2.87 g, 7.30 mmol), DME (25 mL), NaH (60%ig in Mineralöl, 320 mg, 8.00 mmol), Rühren unter Ausschluss von Licht bei Raumtemperatur für 5 h, Zugabe von H₂O (25 mL) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (5 mL), Extraktion mit CH₂Cl₂ (3x 25 mL), FC (Hexan/CH₂Cl₂ 2:1, *R_f* = 0.63): **42** (3.30 g, 6.62 mmol, 88 %), gelber Feststoff (Schmp. 54-57 °C).

¹H-NMR (600 MHz): δ = 7.35 (AA'BB', *J* = 8.6 Hz, 2 H, 8-H), 7.28-7.24 (m, 4 H, 13-H), 7.19 (s, 1 H, 2-H), 7.13-7.10 (m, 4 H, 13-H), 7.10-7.04 (m, 2 H, 14-H), 7.04 (AA'BB', *J* = 8.6 Hz, 2 H, 9-H), 6.87 (d, ³*J*_{5,6} = 16.2 Hz, 1 H, 5-H), 6.83 (d, ³*J*_{6,5} = 16.2 Hz, 1 H, 6-H).

¹³C-NMR (150 MHz): δ = 147.8 (s, C-10), 147.3 (s, C-11), 139.4 (s, C-3), 130.8 (d, C-6), 130.4 (s, C-7), 129.3 (d, C-13), 127.5 (d, C-8), 127.3 (d, C-2), 124.6 (d, C-12), 123.2 (d, C-14), 123.2 (t, C-9), 118.2 (d, C-5), 111.7 (s, C-1), 109.2 (s, C-4).

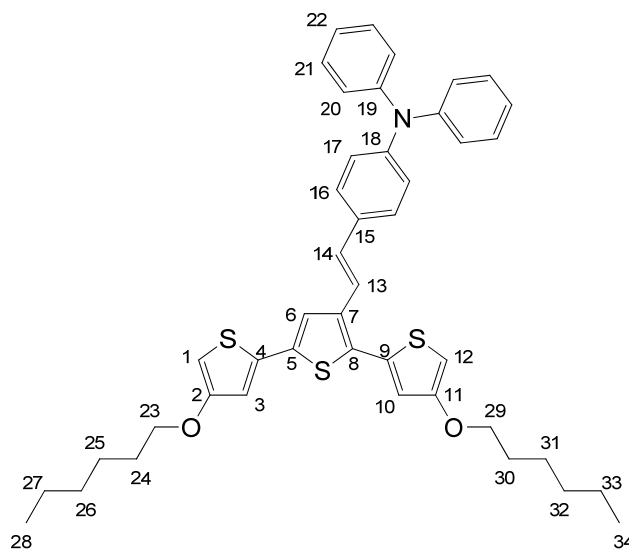
MS (EI): *m/z* (%): 509/510/511/512/513/514 (48/14/100/24/54/14) [*M*⁺•], 430/431/432/433 (18/16/19/14) [*M*⁺•–Br], 351 (58) [*M*⁺•–2 Br], 168 (79) [NPh₂].

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 375 (34000), 298 (20800), 251 (17300), 227 (19300).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3029 (w), 2923 (w), 2850 (w), 1587 (s), 1525 (w), 1488 (s), 1414 (w), 1326 (m), 1313 (m), 1273 (s), 1191 (w), 1174 (m), 1074 (w), 1004 (w), 955 (m), 928 (m), 856 (w), 819 (m), 750 (s).

EA: C ₂₄ H ₁₇ Br ₂ NS (511.27)	ber. C 73.60	H 6.60	N 1.95	S 13.40
	gef. C 73.55	H 6.63	N 1.85	S 13.13 .

8.1.5.20 (*E*)-4-[2-(4,4'-Bis(hexoxy)-2,2':5',2''terthiophen-3'-yl)vinyl]-*N,N*-diphenylanilin
(**43**)



AAV 1: **42** (500 mg, 978 μ mol), **10** (590 mg, 2.59 mmol), Pd(PPh₃)₄ (85 mg, 74 μ mol, 4 mol%), DME (7 mL), 2 M wässrige Na₂CO₃-Lösung (5 mL), Rühren unter Lichtausschluss und Rückfluss für 5 h, Zugabe von H₂O (25 mL), Extraktion mit CH₂Cl₂ (3x 25 mL), FC (Hexan/CH₂Cl₂ 5:1, *R_f* = 0.09): **43** (500 mg, 696 μ mol, 71 %), oranges Öl.

¹H-NMR (400 MHz): δ = 7.35 (s, 1 H, 6-H), 7.35 (AA'BB', *J* = 8.6 Hz, 2 H, 16-H), 7.29-7.23 (m, 4 H, 21-H), 7.24 (d, ³*J*_{13,14} = 16.2 Hz, 1 H, 13-H), 7.13-7.09 (m, 4 H, 20-H), 7.04 (AA'BB', *J* = 8.6 Hz, 2 H, 17-H), 7.04-7.00 (m, 2 H, 22-H), 6.95 (d, ³*J*_{14,13} = 16.2 Hz, 1 H, 14-H), 6.88 (d, ⁴*J*_{3,5} = 1.7 Hz, 1 H, 3-H), 6.85 (d, ⁴*J*_{10,12} = 1.7 Hz, 1 H, 10-H), 6.26 (d, ⁴*J*_{12,10} = 1.7 Hz, 1 H, 12-H), 6.16 (d, ⁴*J*_{1,3} = 1.7 Hz, 1 H, 1-H), 3.96 (t, ³*J*_{23,24} = 6.6 Hz, 2 H, 23-H), 3.95 (t, ³*J*_{29,30} = 6.5 Hz, 2 H, 29-H), 1.83-1.73 (m, 4 H, 24,30-H), 1.51-1.41 (m, 4 H, 25,31-H), 1.40-1.29 (m, 8 H, 26,27,32,33-H), 0.95-0.87 (m, 6 H, 28,34-H).

¹³C-NMR (100 MHz): δ = 157.70 (s, C-2), 157.67 (s, C-11), 147.51 (s, C-19), 147.46 (s, C-18), 136.7 (s, C-7), 136.1 (s, C-5), 135.1 (s, C-4), 133.9 (s, C-9), 131.4 (s, C-15), 131.2 (s, C-8), 130.1 (d, C-14), 129.3 (d, C-21), 127.4 (d, C-16), 124.6 (d, C-20), 123.5 (d, C-17), 123.1 (d, C-22), 122.0 (d, C-6), 120.0 (d, C-13), 119.0 (d, C-10), 116.5 (d, C-3), 98.2 (d,

C-12), 96.7 (d, C-1), 70.2 (t, C-23,29), 31.6 (t, C-26,32), 29.2 (t, C-24,30), 25.7 (t, C-25,31), 22.6 (t, C-27,33), 14.0 (q, C-28,34).

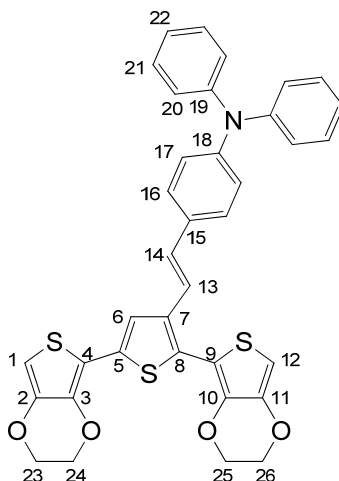
MS (EI): m/z (%): 717/718 (68/32) [$M^{+\bullet}$], 535/536 (100/40) [$M^{+\bullet}$ –ThOHex +H].

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 368 (45600), 294 (26500), 228 (21700).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3115 (w), 3061 (w), 3031 (w), 2926 (w), 2856 (w), 1589 (m), 1554 (w), 1526 (m), 1489 (m), 1453 (m), 1356 (m), 1327 (m), 1276 (m), 1167 (s), 1025 (m), 958 (m), 861 (w), 815 (m), 752 (m), 726 (w).

EA : $\text{C}_{44}\text{H}_{47}\text{NO}_2\text{S}_3$ (718.04)	ber. C 73.60	H 6.60	N 1.95	S 13.40
	gef. C 73.55	H 6.63	N 1.85	S 13.13.

8.1.5.21 (*E*)-2-[(2,5-Bis(3,4-(ethyldioxy)thien-2-yl)thiophen-3-yl)vinyl]-*N,N*-diphenylanilin (**44**)



AAV 2: **42** (500 mg, 978 μmol), **13** (760 mg, 2.50 mmol), Pd_2dba_3 (80 mg, 88 μmol , 4 mol%), $\text{P}(2\text{-furyl})_3$ (160 mg, 686 μmol), THF (5 mL), Rühren unter Rückfluss für 22 h, Zugabe von H_2O (25 mL), Extraktion mit CH_2Cl_2 (3x 25 mL), FC (Hexan/ CH_2Cl_2 1:1, R_f = 0.15): **44** (470 mg, 741 μmol , 75 %), gelber Feststoff (Schmp. 219 °C).

¹H-NMR (400 MHz): δ = 7.42 (s, 1 H, 6-H), 7.35 (AA'BB', J = 8.6 Hz, 2 H, 16-H), 7.28-7.23 (m, 4 H, 21-H), 7.24 (d, $^3J_{13,14}$ = 15.9 Hz, 1 H, 13-H), 7.13-7.08 (m, 4 H, 20-H), 7.03 (AA'BB', J = 8.6 Hz, 2 H, 17-H), 7.03-7.00 (m, 2 H, 22-H), 6.93 (d, $^3J_{14,13}$ = 15.9 Hz, 1 H, 14-H), 6.40 (s, 1 H, 12-H), 6.24 (s, 1 H, 1-H), 4.37-4.34 (m, 2 H, 23-H), 4.32-4.29 (m, 2 H, 26-H), 4.27-4.23 (m, 4 H, 24,25-H).

¹³C-NMR (100 MHz): δ = 147.5 (s, C-19), 147.2 (s, C-18), 141.8 (s, C-3/10), 141.7 (s, C-3/10), 138.4 (s, C-2), 137.9 (s, C-11), 136.8 (s, C-7), 134.3 (s, C-5), 131.9 (s, C-15), 129.3 (d, C-21), 129.1 (d, C-14), 127.7 (s, C-8), 127.2 (d, C-16), 124.5 (d, C-20), 123.6 (d, C-17), 123.0 (d, C-22), 120.9 (d, C-13), 120.6 (d, C-6), 111.9 (s, C-4), 110.1 (s, C-9), 99.8 (d, C-12), 97.3 (d, C-1), 65.02 (t, C-23), 64.97 (t, C-26), 64.58 (t, C-25), 64.53 (t, C-24).

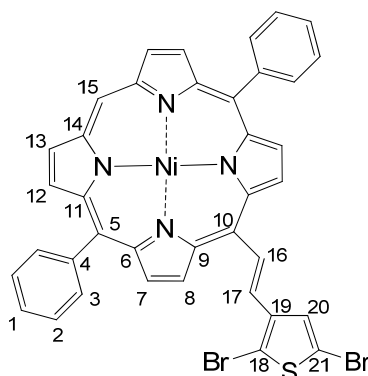
MS (EI): m/z (%): 633/634/635 (100/38/20) [$M^{+\bullet}$].

HRMS (EI): ber. für $C_{36}H_{27}NO_4S_3$ [$M^{+\bullet}$]: 633.1102, gef. 633.1100.

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 365 (49800), 302 (29900), 228 (22900).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3108 (w), 3029 (w), 2979 (w), 2922 (w), 2868 (w), 1587 (m), 1531 (w), 1484 (s), 1436 (m), 1361 (m), 1325 (m), 1273 (m), 1164 (m), 1136 (w), 1068 (s), 1022 (m), 957 (w), 904 (m), 877 (w), 832 (m), 753 (m).

EA: $C_{36}H_{27}NO_4S_3$ (633.80) ber. C 68.22 H 4.29 N 2.21 S 15.18
 gef. C 67.05 H 4.31 N 2.15 S 14.72 .

8.1.5.22 10-[2-(2,5-Dibromthien-3-yl)vinyl]-5,15-diphenylporphyrinato-nickel(II) (**51**)

AAV 3: **50** (704 mg, 1.29 mmol), **38** (506 mg, 1.29 mmol), DME (10 mL), NaH (60%ig in Mineralöl, 183 mg, 4.58 mmol), Rühren für 18 h bei Raumtemperatur, Lösemittel entfernen, kein Waschen oder Extrahieren, FC (Hexan:CH₂Cl₂ 1:1, *R_f* = 0.72): **51** (710 mg, 0.90 mmol, 70 %), roter Feststoff (Schmp. 202 °C (DSC-Peakonset)).

¹H-NMR (600 MHz): δ = 9.67 (s, 1 H, 15-H), 9.35 (d, $^3J_{8,7}$ = 4.9 Hz, 2 H, 8-H), 9.13 (d, $^3J_{16,17}$ = 15.9 Hz, 1 H, 16-H), 9.05 (d, $^3J_{13,12}$ = 4.7 Hz, 2 H, 13-H), 8.83 (d, $^3J_{7,8}$ = 4.9 Hz, 2 H, 7-H), 8.79 (d, $^3J_{12,13}$ = 4.7 Hz, 2 H, 12-H), 8.02-7.99 (m, 4 H, 3-H), 7.72-7.68 (m, 7 H, 1,2,20-H), 6.77 (d, $^3J_{17,16}$ = 15.9 Hz, 1 H, 17-H).

¹³C-NMR (150 MHz): δ = 142.5 (s, C-14), 142.4 (s, C-11), 141.8 (s, C-6), 141.0 (s, C-9), 140.6 (s, C-4), 139.7 (s, C-19), 135.1 (d, C-17), 133.7 (d, C-3), 132.7 (d, C-7), 132.7 (d, C-12), 132.3 (d, C-13), 131.1 (d, C-8), 130.0 (d, C-16), 127.8 (d, C-1), 127.4 (d, C-20), 127.0 (d, C-2), 118.6 (s, C-5), 113.9 (s, C-10), 112.3 (s, C-21), 111.7 (s, C-18), 104.7 (d, C-15).

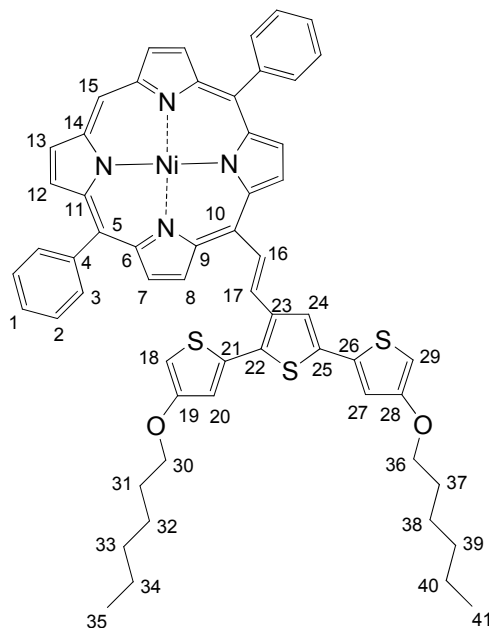
MS (EI): *m/z* (%): 782/783/784/785/786/787/788 (21/10/52/24/44/19/15) [$M^{+\bullet}$], 702/703/704/705/706/707/708 (23/70/66/100/68/50/25) [$M^{+\bullet}$ – Br], 624/625/626/627/628/629/630 (35/31/64/33/48/24/23) [$M^{+\bullet}$ – 2 Br].

HRMS (EI): ber. für C₃₈H₂₂Br₂N₄NiS [$M^{+\bullet}$]: 781.9285, gef. 781.9294.

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 569 (sh.), 533 (13000), 422 (153500).

EA: C₃₈H₂₂Br₂N₄NiS (785.17) ber. C 58.13 H 2.82 N 7.14 S 4.08
gef. C 58.09 H 2.91 N 7.34 S 4.01 .

8.1.5.23 10-[2-(3,4''-Bis(hexoxy)-2,2':5',2''-terthiophen-3'-yl)vinyl]-5,15-diphenylporphyrinato-nickel(II) (**52**)



AAV 1: **51** (710 mg, 900 μmol), **10** (460 mg, 2.00 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (60 mg, 52 μmol , 3 mol%), DME (15 mL), 1 M wässrige Na_2CO_3 -Lösung (7 mL), Rühren unter Rückfluss für 5.5 h, Zugabe von H_2O (30 mL), Extraktion mit CH_2Cl_2 (3x 40 mL), FC (Hexan/ CH_2Cl_2 2:1, $R_f = 0.34$): **52** (652 mg, 0.66 mmol, 73 %), violetter Feststoff (Schmp. 190 $^\circ\text{C}$ (DSC-Peakonset)).

¹H-NMR (600 MHz): δ = 9.58 (s, 1 H, 15-H), 9.36 (d, $^3J_{8,7}$ = 4.9 Hz, 2 H, 8-H), 9.19 (d, $^3J_{16,17}$ = 15.7 Hz, 1 H, 16-H), 8.97 (d, $^3J_{13,12}$ = 4.7 Hz, 2 H, 13-H), 8.78 (d, $^3J_{7,8}$ = 4.9 Hz, 2 H, 7-H), 8.74 (d, $^3J_{12,13}$ = 4.7 Hz, 2 H, 12-H), 7.98-7.96 (m, 4 H, 3-H), 7.80 (s, 1 H, 24-H), 7.71-7.64 (m, 6 H, 1,2-H), 7.05 (d, $^3J_{17,16}$ = 15.7 Hz, 1 H, 17-H), 6.96 (d, $^4J_{27,29}$ = 1.7 Hz, 2 H,

27-H), 6.71 (d, $^4J_{20,18} = 1.7$ Hz, 2 H, 20-H), 6.19 (d, $^4J_{29,30} = 1.7$ Hz, 2 H, 29-H), 6.04 (d, $^4J_{18,20} = 1.7$ Hz, 2 H, 18-H), 3.96 (t, $^3J_{36,37} = 6.5$ Hz, 2 H, 36-H), 3.73 (t, $^3J_{30,31} = 6.5$ Hz, 2 H, 30-H), 1.84-1.76 (m, 2 H, 37-H), 1.61-1.54 (m, 2 H, 31-H), 1.49-1.44 (m, 2 H, 38-H), 1.39-1.34 (m, 4 H, 39,40-H), 1.29-1.16 (m, 6 H, 32,34,33-H), 0.93 (t, $^3J_{41,40} = 6.9$ Hz, 3 H, 41-H), 0.78 (t, $^3J_{35,34} = 6.9$ Hz, 3 H, 35-H).

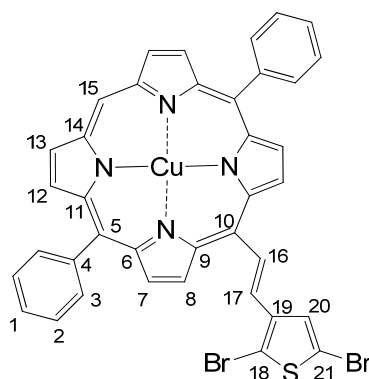
^{13}C -NMR (150 MHz): $\delta = 157.7$ (s, C-28), 157.5 (s, C-19), 142.4 (s, C-14), 142.2 (s, C-11), 141.8 (s, C-6), 141.1 (s, C-9), 140.6 (s, C-4), 136.9 (s, C-23), 136.8 (d, C-17), 136.4 (s, C-25), 134.9 (s, C-26), 133.7 (d, C-3), 133.3 (s, C-22), 133.2 (s, C-21), 132.6 (d, C-12), 132.5 (d, C-7), 132.1 (d, C-13), 131.3 (d, C-8), 129.4 (d, C-16), 127.7 (d, C-1), 126.9 (d, C-2), 121.9 (d, C-24), 119.1 (d, C-20), 118.4 (s, C-5), 116.7 (d, C-27), 114.9 (s, C-10), 104.4 (d, C-15), 98.5 (d, C-18), 96.9 (d, C-29), 70.2 (t, C-36), 70.0 (t, C-30), 31.6 (t, C-39), 31.4 (t, C-33), 29.2 (t, C-37), 29.0 (t, C-31), 25.7 (t, C-38), 25.5 (t, C-32), 22.6 (t, C-40), 22.5 (t, C-34), 14.1 (q, C-41), 14.0 (q, C-35).

MS (EI): m/z (%): 990/991/992/993/994 (100/65/75/43/22) [$\text{M}^{+\bullet}$].

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3113 (w), 3052 (w), 3022 (w), 2929 (w), 2852 (w), 1549 (m), 1527 (w), 1466 (w), 1355 (w), 1306 (m), 1233 (s), 1162 (s), 1125 (s), 1068 (m), 982 (s), 952 (m), 854 (m), 815 (m), 793 (m), 778 (m), 778 (m), 748 (m), 699 (s), 612 (m), 560 (m).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 570 (sh., 3200), 536 (12600), 425 (111400).

EA: $\text{C}_{58}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{NiO}_2\text{S}_3$ (991.95) ber. C 70.23 H 5.28 N 5.65 S 9.70
gef. C 70.34 H 5.31 N 5.86 S 9.40 .

10-[2-(2,5-Dibromthien-3-yl)vinyl]-5,15-diphenylporphyrinato-kupfer(II) (**55**)

AAV 3: **54** (300 mg, 543 μmol), **38** (240 mg, 633 μmol), DME (9 mL), NaH (60%ig in Mineralöl, 82 mg, 2.05 mmol), Rühren für 22 h bei Raumtemperatur, Zugabe von H_2O (25 mL), Extraktion mit CH_2Cl_2 (3x 30 mL), FC (Hexan/ CH_2Cl_2 1:1, $R_f = 0.72$): **55** (320 mg, 405 μmol , 74 %), violetter Feststoff (Schmp. 287 °C).

MS (EI): m/z (%): 787/788/789/790/791/792/793 (35/15/100/38/81/31/24) [$\text{M}^{+\bullet}$]; 707/708/709/710/711/712/713 (12/36/51/64/66/38/24) [$\text{M}^{+\bullet} - \text{Br}$], 627/628/629/620/621/622/623 (8/20/15/32/16/33) [$\text{M}^{+\bullet} - 2 \text{ Br}$].

MS (APCI, CHCl_3): m/z (%): 788/789/790/791/792/793/794 (48/34/100/50/94/42/28) [$\text{M} + \text{H}^+$].

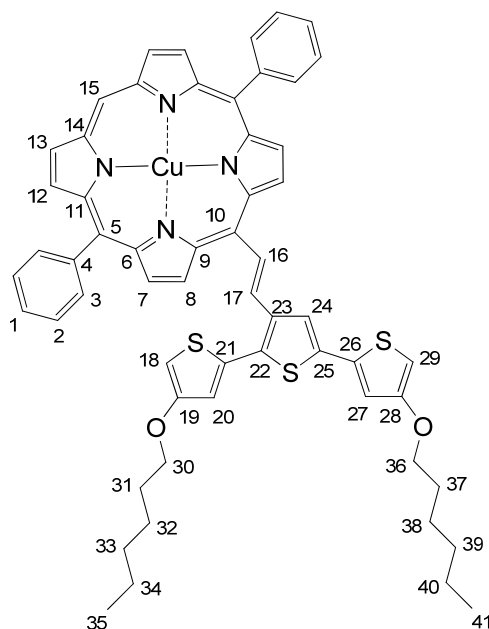
HRMS (APCI, CHCl_3): ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{CuN}_4\text{S}$ [$\text{M} + \text{H}^+$]: 787.9277, gef.: 787.9306.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3098 (w), 3053 (w), 3027 (w), 2922 (w), 2852 (w), 1598 (w), 1527 (w), 1489 (w), 1441 (w), 1381 (w), 1327 (w), 1208 (w), 1156 (w), 1065 (w), 995 (m), 965 (m), 951 (m), 928 (w), 906 (w), 857 (m), 823 (m), 783 (s), 745 (m), 725 (m).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 582 (6200), 541 (16100), 419 (247500).

EA: $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{CuN}_4\text{S}$ (790.03) ber. C 57.77 H 2.81 N 7.09 S 4.06
gef. C 58.59 H 2.90 N 7.34 S 4.02.

8.1.5.24 10-[2-(3,4''-Bis(hexoxy)-2,2':5',2''-terthiophen-3'-yl)vinyl]-5,15-diphenylporphyrinato-kupfer(II) (**56**)



AAV 1: **55** (383 mg, 485 μmol), **10** (332 mg, 1.45 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (70 mg, 61 μmol , 6 mol%), DME (30 mL), 1 M wässrige Na_2CO_3 -Lösung (15 mL), Rühren unter Rückfluss für 3 h, Zugabe von H_2O (50 mL), Extraktion mit CH_2Cl_2 (3x 70 mL), FC (Hexan/ CH_2Cl_2 2:1, $R_f = 0.54$), Kristallisation aus $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (40 mL/10 mL): **56** (400 mg, 401 μmol , 82 %), violetter Feststoff (Schmp. 152 °C).

MS (EI): m/z (%): 995/996/997/998/999 (100/64/74/39/19) [$\text{M}^{+\bullet}$].

MS (APCI, CHCl_3): m/z (%): 996/997/998/999/1000 (100/74/98/46/26) [$\text{M}+\text{H}^+$].

HRMS (APCI, CHCl_3): ber. für $\text{C}_{58}\text{H}_{53}\text{CuN}_4\text{O}_2\text{S}_3$ [$\text{M}+\text{H}^+$]: 996.2590, gef.: 996.2621.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3114 (w), 3050 (w), 2925 (w), 2855 (w), 1596 (w), 1553 (w), 1526 (m), 1489 (w), 1440 (w), 1350 (m), 1208 (w), 1165 (m), 1064 (m), 995 (m), 967 (w), 954 (w), 921 (w), 841 (w), 814 (m), 786 (s), 750 (m), 719 (m).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 586 (8200), 542 (15900), 417 (174400).

MS (APCI, MeOH/CHCl₃): *m/z* (%): 788/789/790/791/792/793/794/795/796 (38/24/81/48/100/57/60/35/20) [$M^{+\bullet}$ / $M+H^+$].

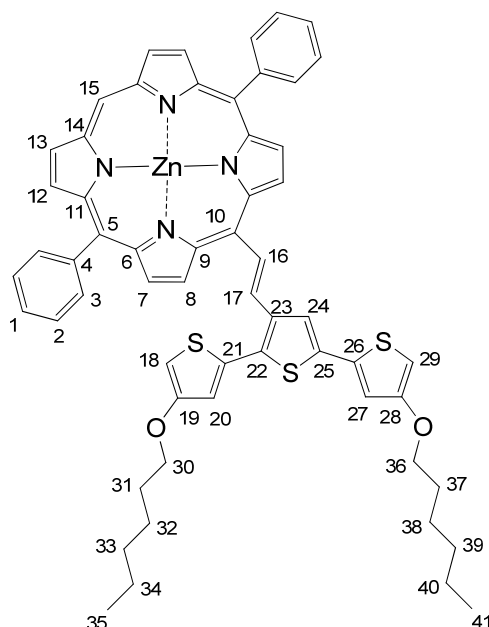
HRMS (APCI, MeOH/CHCl₃): ber. für C₃₈H₂₂Br₂N₄SZn [$M^{+\bullet}$]: 787.9218, gef.: 787.9223.

FT-IR: ν [cm⁻¹] = 3044 (w), 1593 (w), 1519 (w), 1486 (w), 1437 (w), 1420 (w), 1383 (w), 1318 (w), 1209 (w), 1154 (w), 1065 (m), 996 (s), 970 (m), 952 (m), 929 (w), 853 (m), 824 (w), 785 (s), 754 (m), 724 (m), 702 (s).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 594 (7900), 551 (16100), 424 (274600).

EA: C₃₈H₂₂Br₂N₄SZn (791.89) ber. C 57.64 H 2.80 N 7.08 S 4.05
 gef. C 58.06 H 3.17 N 7.05 S 4.13 .

8.1.5.26 10-[2-(3,4'-Bis(hexoxy)-2,2':5',2''-terthiophen-3'-yl)vinyl]-5,15-diphenylporphyrinato-zink(II) (**61**)



AAV 1: **60** (160 mg, 202 μ mol), **10** (140 mg, 613 μ mol), Pd(PPh₃)₄ (40 mg, 35 μ mol, 9 mol%), DME (15 mL), 1 M wässrige Na₂CO₃-Lösung (8 mL), Rühren unter Rückfluss für

5 h, Zugabe von H₂O (30 mL), Extraktion mit CH₂Cl₂ (3 x 30 mL), FC (Hexan/CH₂Cl₂ 1:1, $R_f = 0.90$): **61** (130 mg, 130 μ mol, 64 %), dunkler Feststoff (Schmp. 178 °C).

¹H-NMR (600 MHz): δ = 9.89 (s, 1 H, 15-H), 9.38 (d, $^3J_{8,7} = 4.6$ Hz, 2 H, 8-H), 9.31 (d, $^3J_{16,17} = 15.8$ Hz, 2 H, 16-H), 9.16 (d, $^3J_{13,12} = 4.4$ Hz, 2 H, 13-H), 8.93 (d, $^3J_{12,13} = 4.4$ Hz, 2 H, 12-H), 8.88 (d, $^3J_{7,8} = 4.6$ Hz, 2 H, 7-H), 8.18-8.14 (m, 4 H, 3-H), 7.86 (s, 1 H, 24-H), 7.81-7.73 (m, 6 H, 1,2-H), 7.43 (d, $^3J_{17,16} = 15.8$ Hz, 2 H, 17-H), 6.91 (d, $^4J_{27,29} = 1.7$ Hz, 1 H, 27-H), 6.82 (d, $^4J_{20,18} = 1.7$ Hz, 1 H, 20-H), 6.09 (d, $^4J_{29,27} = 1.7$ Hz, 1 H, 29-H), 6.06 (d, $^4J_{18,20} = 1.7$ Hz, 1 H, 18-H), 3.91 (d, $^3J_{36,37} = 6.5$ Hz, 2 H, 36-H), 3.72 (d, $^3J_{30,31} = 6.5$ Hz, 2 H, 30-H), 1.81-1.75 (m, 2 H, 37-H), 1.58-1.51 (m, 2 H, 31-H), 1.51-1.44 (m, 2 H, 38-H), 1.40-1.34 (m, 4 H, 39,40-H), 1.27-1.20 (m, 2 H, 32-H), 1.19-1.11 (m, 4 H, 33,34-H), 0.96-0.91 (m, 3 H, 41-H), 0.77-0.72 (m, 3 H, 35-H).

¹³C-NMR (150 MHz): δ = 157.6 (s, C-28), 157.5 (s, C-19), 149.8 (s, C-11), 149.58 (s, C-14), 149.56 (s, C-6), 148.6 (s, C-9), 142.6 (s, C-4), 137.1 (s, C-23), 136.3 (s, C-25), 134.9 (s, C-26), 134.8 (d, C-17), 134.6 (d, C-3), 133.5 (s, C-21), 132.9 (s, C-22), 132.4 (d, C-12), 131.9 (d, C-7), 131.7 (d, C-16), 131.5 (d, C-13), 129.9 (d, C-8), 127.4 (d, C-1), 126.6 (d, C-2), 122.2 (d, C-24), 120.6 (s, C-5), 119.1 (d, C-20), 117.5 (s, C-10), 116.5 (d, C-27), 105.5 (d, C-15), 98.4 (d, C-18), 96.6 (d, C-29), 70.1 (t, C-36), 69.9 (t, C-30), 31.6 (t, C-39), 31.4 (t, C-33), 29.2 (t, C-37), 30.0 (t, C-31), 25.7 (t, C-38), 25.5 (t, C-32), 22.6 (t, C-34), 22.4 (t, C-40), 14.1 (q, C-41), 13.9 (q, C-35).

MS (ESI MeOH): m/z (%): 996/997/998/999/1000/1001/1002 (100/68/92/60/70/38/20) [$M^{+\bullet}/M+H^+$].

MS (APCI, MeOH/CHCl₃): m/z (%): 996/997/998/999/1000/1001/1002 (94/90/100/73/70/56/24) [$M^{+\bullet}/M+H^+$].

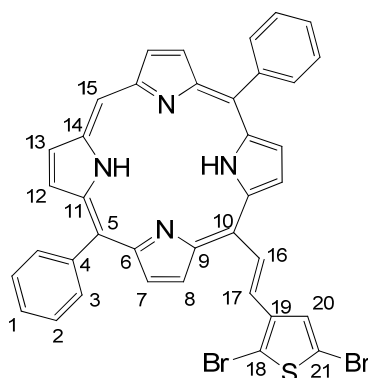
HRMS (ESI, MeOH/CHCl₃): ber. für C₅₈H₅₂N₄O₂S₃Zn [$M^{+\bullet}$]: 996.2538, gef.: 996.2534.

FT-IR: ν [cm⁻¹] = 3112 (w), 3050 (w), 2925 (w), 2854 (w), 1553 (m), 1524 (w), 1486 (w), 1454 (w), 1439 (w), 1352 (m), 1210 (w), 1165 (m), 1062 (m), 995 (s), 967 (w), 953 (m), 921 (w), 843 (w), 814 (m), 782 (s), 750 (m), 720 (m).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 598 (10900), 552 (16600), 423 (201600).

EA: C₅₈H₅₂N₄O₂S₃Zn (998.66) ber. C 69.76 H 5.25 N 5.61 S 9.63
gef. C 69.88 H 5.22 N 5.85 S 9.33 .

8.1.5.27 10-[2-(2,5-Dibromthien-3-yl)vinyl]-5,15-diphenylporphyrin (**62**)



AAV 3: **58** (400 mg, 815 μ mol), **38** (600 mg, 1.53 mmol), DME (10 mL), NaH (60%ig in Mineralöl, 215 mg, 5.36 mmol), Rühren unter Rückfluss für 6.5 h, Zugabe von H₂O (30 mL), Extraktion mit CH₂Cl₂ (5x 50 mL), Waschen mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (50 mL), FC (Hexan/CH₂Cl₂ 1:2, R_f = 0.81): **62** (360 mg, 494 μ mol, 60 %), violetter Feststoff (Schmp. >350 °C).

¹H-NMR (600 MHz): δ = 10.14 (s, 1 H, 15-H), 9.52 (d, $^3J_{16,17}$ = 16.0 Hz, 1 H, 16-H), 9.49 (d, $^3J_{8,7}$ = 4.7 Hz, 2 H, 8-H), 9.28 (d, $^3J_{13,12}$ = 4.5 Hz, 2 H, 12,13-H), 8.96 (d, $^3J_{12,13}$ = 4.4 Hz, 2 H, 12-H), 8.95 (d, $^3J_{7,8}$ = 4.7 Hz, 2 H, 7-H), 8.25-8.21 (m, 4 H, 3-H), 7.83-7.77 (m, 6 H, 20-H), 7.80 (s, 1 H, 1,2-H), 7.27 (d, $^3J_{17,16}$ = 16.0 Hz, 1 H, 17-H), -2.85 (s, 2 H, tautomere NH).

¹³C-NMR (150 MHz): δ = 146.5 (breites Signal, α -Pyrrol-C-6,9,11,14), 141.7 (s, C-4), 139.9 (s, C-19), 134.6 (d, C-3), 134.1 (d, C-17), 132.0 (d, C-16), 131.2 (breites Signal, β -Pyrrol-C-7,12,13), 129.3 (breites Signal, β -Pyrrol-C-8), 127.8 (d, C-1), 127.7 (d, C-20), 126.8 (d, C-2), 120.0 (s, C-5), 116.1 (s, C-10), 112.4 (s, C-21), 111.6 (s, C-18), 105.1 (d, C-15).

MS (EI): m/z (%): 726/727/728/729/730/731 (46/26/100/39/59/18) [$M^{+\bullet}$].

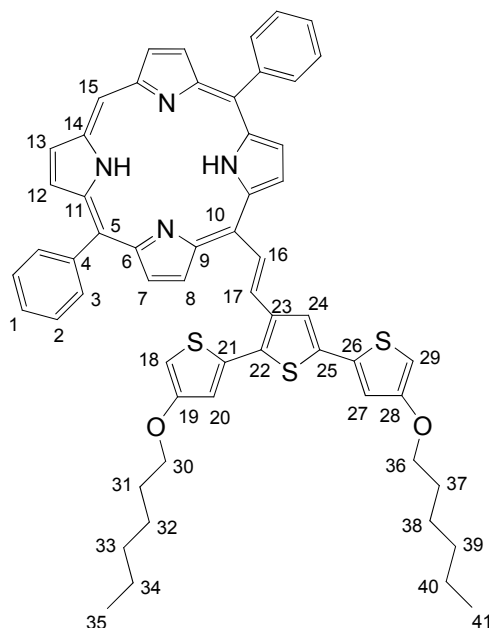
HRMS (EI): ber. für $C_{38}H_{24}Br_2N_4S$ [$M^{+\bullet}$]: 726.0088, gef.: 726.0063.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3304 (w), 3092 (w), 3053 (w), 3026 (w), 1596 (w), 1554 (w), 1477 (w), 1440 (w), 1403 (w), 1340 (w), 1240 (w), 1195 (w), 1152 (w), 1067 (w), 1048 (w), 1003 (w), 969 (m), 957 (m), 929 (m), 853 (m), 823 (w), 785 (s), 730 (s).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 652 (4300), 591 (sh.), 557 (11500), 517 (13900) 422 (272500).

EA: $C_{38}H_{24}Br_2N_4S$ (728.50) ber. C 62.65 H 3.32 N 7.69 S 4.40
 gef. C 62.15 H 3.43 N 7.97 S 4.43 .

8.1.5.28 10-[2-(3,4''-Bis(hexoxy)-2,2':5',2''-terthiophen-3'-yl)vinyl]-5,15-diphenylporphyrin (**63**)



AAV 1: **62** (100 mg, 137 μ mol), **10** (79 mg, 346 μ mol), $Pd(PPh_3)_4$ (10 mg, 9 μ mol, 3 mol%), DME (10 mL), 1 M wässrige Na_2CO_3 -Lösung (3 mL), Rühren unter Rückfluss für 10 h, Zugabe von H_2O (20 mL), Extraktion mit CH_2Cl_2 (3 x 40 mL), FC (Hexan/ CH_2Cl_2 1:1, R_f = 0.47): **63** (106 mg, 113 μ mol, 82 %), violetter Feststoff (Schmp. 205 °C (DSC-Peakonset)).

¹H-NMR (600 MHz): δ = 10.04 (s, 1 H, 15-H), 9.59 (d, $^3J_{16,17}$ = 15.7 Hz, 1 H, 16-H), 9.51 (d, $^3J_{8,7}$ = 4.6 Hz, 2 H, 8-H), 9.20 (d, $^3J_{13,12}$ = 4.5 Hz, 2 H, 13-H), 8.92 (d, $^3J_{12,13}$ = 4.5 Hz, 2 H, 12-H), 8.91 (d, $^3J_{7,8}$ = 4.6 Hz, 2 H, 7-H), 8.23-8.18 (m, 4 H, 3-H), 7.95 (s, 1 H, 24-H), 7.80-7.71 (m, 6 H, 1,2-H), 7.55 (d, $^3J_{17,16}$ = 15.7 Hz, 1 H, 17-H), 7.02 (d, $^4J_{27,29}$ = 1.7 Hz, 1 H, 27-H), 6.86 (d, $^4J_{20,18}$ = 1.7 Hz, 1 H, 20-H), 6.17 (d, $^4J_{29,27}$ = 1.7 Hz, 1 H, 29-H), 6.05 (d, $^4J_{18,20}$ = 1.7 Hz, 1 H, 18-H), 3.94 (d, $^3J_{30,31}$ = 6.5 Hz, 2 H, 30-H), 3.71 (d, $^3J_{36,37}$ = 6.5 Hz, 2 H, 36-H), 1.80-1.73 (m, 2 H, 37-H), 1.57-1.40 (m, 4 H, 31,38-H), 1.37-1.30 (m, 4 H, 39,40-H), 1.26-1.18 (m, 2 H, 32-H), 1.17-1.10 (m, 4 H, 33,34-H), 0.94-0.89 (m, 3 H, 41-H), 0.77-0.70 (m, 3 H, 35-H), -2.85 (s, 2 H, tautomere NH).

¹³C-NMR (150 MHz): δ = 157.7 (s, C-28), 157.6 (s, C-19), 146.2 (breites Signal, α -Pyrrol-C-6,9,11,12), 141.8 (s, C-4), 137.1 (s, C-23), 136.6 (s, C-25), 135.8 (d, C-17), 135.0 (s, C-26), 134.7 (d, C-3), 133.38 (s, C-22), 133.36 (s, C-21), 131.4 (d, C-16), 131.0 (breites Signal, β -Pyrrol-C-7,12,13), 129.6 (breites Signal, β -Pyrrol-C-8), 127.7 (d, C-1), 126.8 (d, C-2), 122.2 (d, C-24), 119.8 (s, C-5), 119.2 (d, C-20), 117.1 (s, C-10), 116.7 (d, C-27), 104.8 (d, C-15), 98.5 (d, C-18), 96.9 (d, C-29), 70.1 (t, C-36), 70.0 (t, C-30), 31.6 (t, C-39), 31.4 (t, C-33), 29.2 (t, C-37), 29.0 (t, C-31), 25.7 (t, C-38), 25.5 (t, C-32), 22.6 (t, C-34), 22.4 (t, C-40), 14.1 (q, C-41), 13.9 (q, C-35).

MS (EI): m/z (%): 934/935/936/937 (100/60/35/16) [$M^{+\bullet}$].

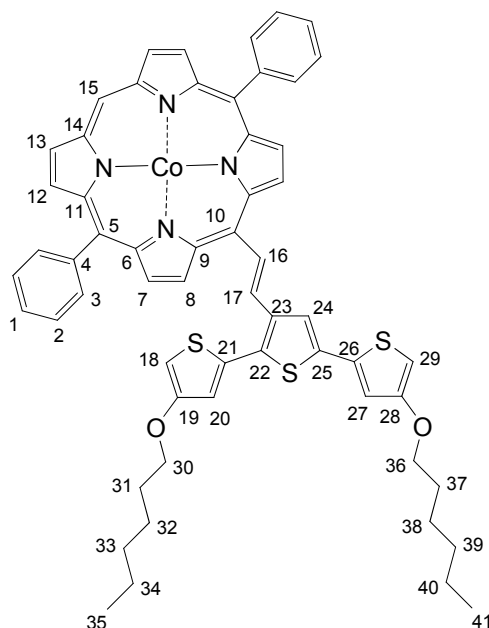
HRMS (EI): ber. für $C_{58}H_{54}N_4O_2S_3$ [$M^{+\bullet}$]: 934.3409, gef.: 934.3416.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3307 (w), 3112 (w), 3054 (w), 2924 (w), 2855 (w), 1596 (w), 1552 (w), 1524 (m), 1455 (w), 1442 (w), 1403 (w), 1352 (m), 1238 (w), 1165 (m), 1065 (w), 1025 (w), 1001 (w), 971 (m), 956 (m), 928 (w), 847 (w), 788 (s), 722 (s).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 654 (4700), 595 (sh.), 564 (12400), 518 (12300), 420 (183000).

EA: $C_{58}H_{54}N_4O_2S_3$ (935.27) ber. C 74.48 H 5.82 N 5.99 S 10.29
gef. C 74.12 H 5.89 N 5.99 S 10.06 .

8.1.5.29 10-[2-(3,4''-Bis(hexoxy)-2,2':5',2''-terthiophen-3'-yl)vinyl]-5,15-diphenylporphyrinato-cobalt(II) (**64**)



AAV 4b: **63** (230 mg, 246 μmol), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ (720 mg, 2.89 mmol), DMF (15 mL), Rühren unter Rückfluss für 2 h, Zugabe von H_2O (60 mL), Extraktion mit CH_2Cl_2 (5x 100 mL), Waschen mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (60 mL) und H_2O (5x 100 mL): **64** (150 mg, 151 μmol , 61 %), violetter Feststoff (Schmp. 229 °C).

MS (ESI MeOH/ CHCl_3): m/z (%): 991/992/993/994 (100/66/36/15) [$\text{M}^{+\bullet}$].

MS (APCI, CHCl_3): m/z (%): 992/993/994/995 (34/100/68/38) [$\text{M}+\text{H}^+$].

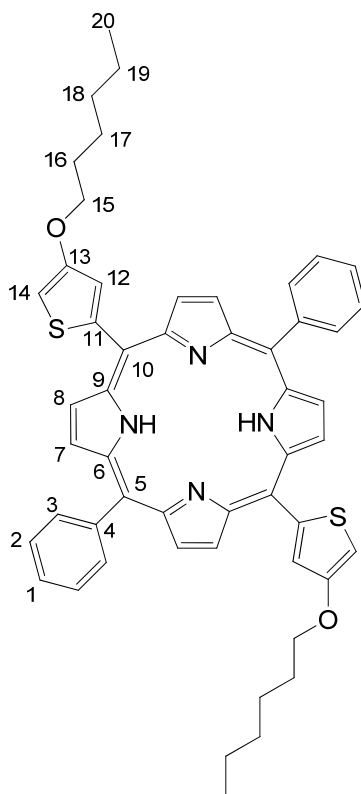
HRMS (APCI, CHCl_3): ber. für $\text{C}_{58}\text{H}_{53}\text{N}_4\text{CoO}_2\text{S}_3$ [$\text{M}+\text{H}^+$]: 992.2663, gef.: 992.2642.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3113 (w), 3054 (w), 3023 (w), 2927 (m), 2853 (w), 1598 (w), 1527 (w), 1549 (m), 1529 (m), 1487 (w), 1467 (w), 1443 (w), 1386 (w), 1355 (m), 1209 (w), 1163 (m), 1068 (m), 1024 (w), 1000 (m), 951 (m), 854 (m), 816 (w), 792 (m), 778 (m), 749 (m), 722 (m).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 578 (sh.), 533 (13500), 422 (136300).

EA: C₅₈H₅₂CoN₄O₂S₃ (992.19) ber. C 70.21 H 5.28 N 5.65 S 9.70
gef. C 70.14 H 5.37 N 5.77 S 9.33 .

8.1.5.30 5,15-Bis[4-(hexoxy)thien-2-yl]-10,20-diphenylporphyrin (**66**)



AAV 1: **65** (2.00 g, 3.22 mmol), **10** (4.00 g, 17.53 mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.00 g, 865 μmol, 13 mol%), DMF (50 mL), 2 M wässrige Na₂CO₃-Lösung (16 mL), Rühren bei 60 °C für 4.5 h, Zugabe von H₂O (250 mL), Abfiltrieren des Niederschlags, Waschen des Feststoffs mit MeOH, Filtration durch SiO₂, aus CH₂Cl₂/MeOH (70 mL/20 mL) kristallisieren: **66** (2.40 g, 2.90 mmol, 90 %), violette Kristalle (Schmp. 210 °C (DSC-Peakonset)).

¹H-NMR (600 MHz): δ = 9.14 (d, ³J_{8,7} = 4.4 Hz, 4 H, 8-H), 8.83 (d, ³J_{7,8} = 4.4 Hz, 4 H, 7-H), 8.21-8.19 (m, 4 H, 3-H), 7.79-7.74 (m, 6 H, 1,2-H), 7.65 (d, ⁴J_{12,14} = 1.8 Hz, 2 H, 12-H), 6.77 (d, ⁴J_{14,12} = 1.8 Hz, 2 H, 14-H), 4.23 (t, ³J_{15,16} = 6.7 Hz, 4 H, 15-H), 1.97-1.92 (m, 4 H, 16-H), 1.62-1.56 (m, 4 H, 17-H), 1.48-1.37 (m, 8 H, 18,19-H), 0.96 (t, ³J_{20,19} = 7.1 Hz, 6 H, 20-H), -2.76 (s, 2 H, tautomere NH).

^{13}C -NMR (150 MHz): δ = 156.3 (s, C-13), 141.9 (s, C-4), 141.7 (s, C-11), 134.5 (d, C-3), 131.3 (breites Signal, β -Pyrrol-C-7,8), 127.8 (d, C-1), 126.73 (d, C-2), 126.70 (d, C-12), 120.8 (s, C-5), 112.0 (s, C-10), 100.2 (d, C-14), 70.4 (t, C-15), 31.7 (t, C-18), 29.4 (t, C-16), 25.9 (t, C-17), 22.7 (t, C-19), 14.1 (q, C-20).

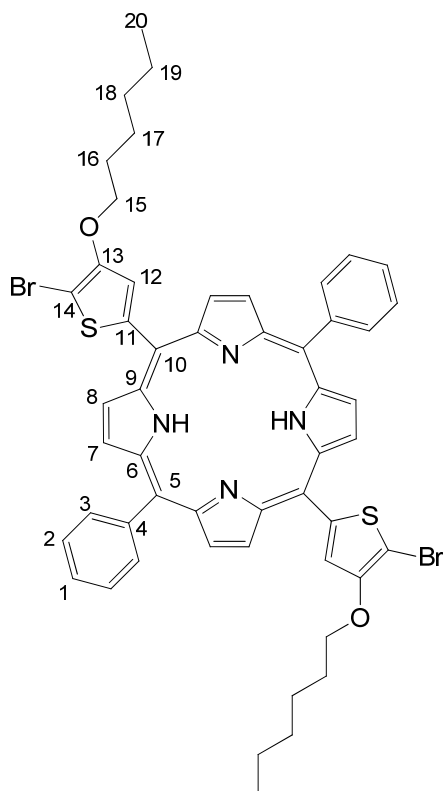
MS (EI): m/z (%): 826/827/828 (100/56/26) [$\text{M}^{+\bullet}$], 644/645/646 (60/24/9) [$\text{M}^{+\bullet}$ -ThOHex +H].

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ [$\text{M}^{+\bullet}$]: 826.3375, gef.: 826.3389.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3315 (w), 3107 (w), 2952 (w), 2925 (w), 2853 (w), 1553 (m), 1468 (m), 1443 (m), 1401 (w), 1365 (m), 1345 (m), 1246 (w), 1161 (m), 1073 (w), 1023 (w), 971 (m), 944 (m), 872 (w), 845 (w), 827 (w), 795 (s), 731 (s), 703 (m), 658 (w), 631 (m), 557 (w).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 650 (4300), 592 (6100), 556 (9700), 519 (18000), 422 (362900).

EA : $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ (827.11)	ber. C 75.51	H 6.09	N 6.77	S 7.75
	gef. C 75.01	H 6.01	N 6.96	S 7.36 .

8.1.5.31 5,15-Bis[2-brom-3-(hexoxy)thien-5-yl]-10,20-diphenylporphyrin (**67**)

Zu einer Lösung von **66** (1.00 g, 1.21 mmol) in DMF (65 mL) wurde NBS (436 mg, 2.45 mmol, 2.2 Äquiv.) bei Raumtemperatur gegeben. Nach 1 h Rühren wurde 0.1 M wässrige HCl (150 mL) hinzugefügt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit H₂O und MeOH gewaschen. Kristallisation aus CH₂Cl₂/MeOH (50 mL/10 mL) ergab das Produkt: **67** (1.14 g, 1.15 mmol, 95 %), violette Kristalle (Schmp. 240 °C (DSC-Peakonset)).

¹H-NMR (600 MHz): δ = 9.14 (d, $^3J_{8,7}$ = 3.9 Hz, 4 H, 8-H), 8.83 (d, $^3J_{7,8}$ = 3.9 Hz, 4 H, 7-H), 8.20-8.19 (m, 4 H, 3-H), 7.82-7.73 (m, 6 H, 1,2-H), 7.62 (s, 2 H, 12-H), 4.31 (t, $^3J_{15,16}$ = 6.6 Hz, 4 H, 15-H), 1.96-1.91 (m, 4 H, 16-H), 1.60-1.55 (m, 4 H, 17-H), 1.42-1.36 (m, 8 H, 18,19-H), 0.93 (t, $^3J_{20,19}$ = 7.0 Hz, 6 H, 20-H), -2.79 (s, 2 H, tautomere NH).

¹³C-NMR (150 MHz): δ = 153.4 (s, C-13), 141.6 (s, C-4), 141.2 (s, C-11), 134.6 (d, C-3), 131.4 (breites Signal, β -Pyrrol-C-7,8), 128.0 (d, C-1), 126.8 (d, C-2), 124.3 (d, C-12), 121.3 (s, C-5), 111.2 (s, C-10), 93.9 (s, C-14), 72.6 (t, C-15), 31.6 (t, C-18), 29.6 (t, C-16), 25.6 (t, C-17), 22.6 (t, C-19), 14.1 (q, C-20).

MS (EI): m/z (%): 982/983/984/985/986/987/988 (26/43/100/55/65/33/13) [$M^{+\bullet}$].

MS (APCI, CHCl_3): m/z (%): 983/984/985/986/987/988 (52/39/100/58/66/38) [$M+H^+$].

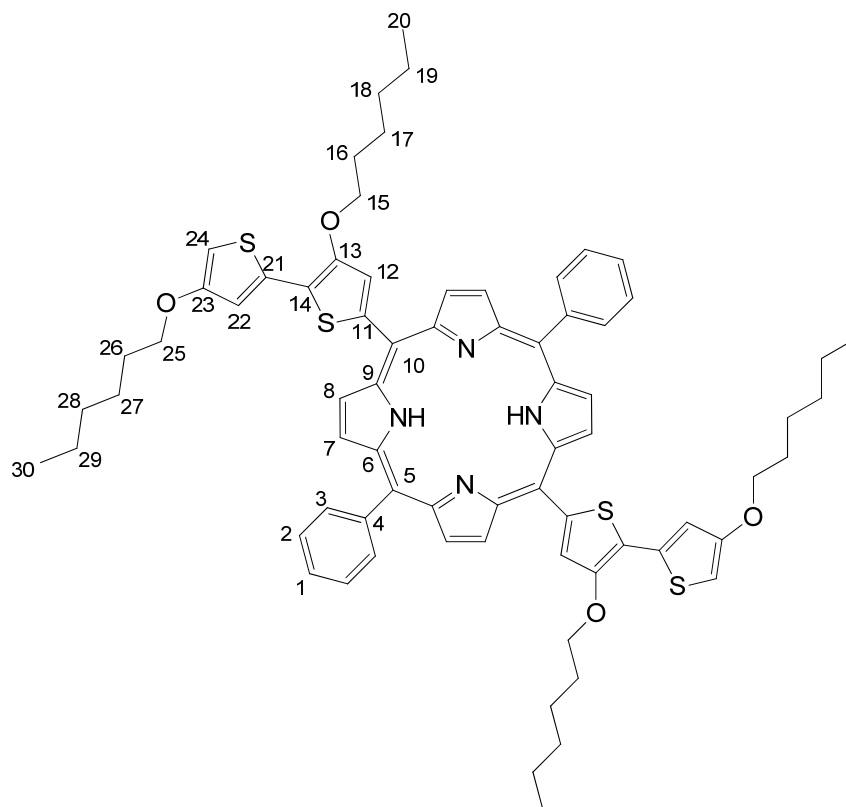
HRMS (APCI, CHCl_3): ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ [$M+H^+$]: 983.1658, gef.: 983.1634.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3313 (w), 3046 (w), 2923 (w), 2856 (w), 1595 (w), 1563 (m), 1516 (w), 1472 (w), 1453 (w), 1392 (w), 1362 (m), 1346 (m), 1221 (w), 1191 (m), 1160 (w), 1121 (w), 1073 (m), 1004 (w), 973 (m), 939 (m), 876 (w), 824 (w), 794 (s), 750 (m), 729 (s).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 650 (5500), 594 (6300), 558 (11800), 519 (16400), 424 (302800).

EA: $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ (984.90) ber. C 63.41 H 4.91 N 5.69 S 6.51
 gef. C 63.04 H 4.93 N 5.48 S 6.30 .

8.1.5.32 5,15-Bis[3,4'-bis(hexoxy)-2,2'-bithiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrin (**68**)



AAV 1: **67** (1.10 g, 1.17 mmol), **10** (800 mg, 3.52 mmol), Pd(PPh₃)₄ (100 mg, 87 μmol, 4 mol%), DME (100 mL), 2 M wässrige Na₂CO₃-Lösung (40 mL), Rühren unter Rückfluss für 3 h. Wenn nach dieser Zeit noch **67** in der Reaktionslösung vorlag, wurden **10** (100 mg, 438 μmol) und Pd(PPh₃)₄ (10 mg, 9 μmol) zugefügt und die Lösung eine weitere Stunde unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde DME entfernt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit H₂O und MeOH gewaschen. Zuletzt wurde durch SiO₂ filtriert und aus CH₂Cl₂/MeOH (60 mL/15 mL) kristallisiert: **68** (1.20 g, 1.00 mmol, 90 %), violette Kristalle (Schmp. 141 °C (DSC-Peakonset)).

¹H-NMR (600 MHz): δ = 9.22 (d, ³J_{8,7} = 4.4 Hz, 4 H, 8-H), 8.86 (d, ³J_{7,8} = 4.4 Hz, 4 H, 7-H), 8.22-8.20 (m, 4 H, 3-H), 7.81-7.75 (m, 6 H, 1,2-H), 7.71 (s, 2 H, 12-H), 7.12 (d, ⁴J_{22,24} = 1.7 Hz, 2 H, 22-H), 6.23 (d, ⁴J_{24,22} = 1.7 Hz, 2 H, 24-H), 4.37 (t, ³J_{15,16} = 6.4 Hz, 4 H, 15-H), 4.00 (t, ³J_{25,26} = 6.4 Hz, 4 H, 25-H), 2.02-1.97 (m, 4 H, 16-H), 1.82-1.77 (m, 4 H, 26-H), 1.66-1.61 (m, 4 H, 17-H), 1.51-1.33 (m, 20 H, 18,19,27,28,29-H), 0.97-0.88 (m, 6 H, 20,30-H), -2.68 (s, 2 H, tautomere NH).

¹³C-NMR (150 MHz): δ = 157.4 (s, C-23), 151.8 (s, C-13), 141.8 (s, C-4), 138.3 (s, C-11), 134.5 (d, C-3), 133.6 (s, C-21), 131.6 (breites Signal, β-Pyrrol-C-7,8), 127.9 (d, C-1), 126.8 (d, C-2), 124.7 (d, C-12), 121.1 (s, C-5), 118.9 (s, C-14), 114.7 (d, C-22), 111.6 (s, C-10), 95.6 (d, C-24), 72.3 (t, C-15), 70.1 (t, C-25), 31.6 (t, C-18,28), 29.8 (t, C-16), 29.3 (t, C-26), 25.81 (t, C-17), 25.75 (t, C-27), 22.63 (t, C-19), 22.62 (t, C-29), 14.08 (q, C-20), 14.07 (q, C-30).

MS (ESI MeOH/CHCl₃): *m/z* (%): 1190/1191/1192/1193/1194/1195 (48/100/74/45/22/6) [M⁺/M+H⁺].

MS (APCI, CHCl₃): *m/z* (%): 1191/1192/1193/1194/1195 (100/90/62/34/10) [M+H⁺].

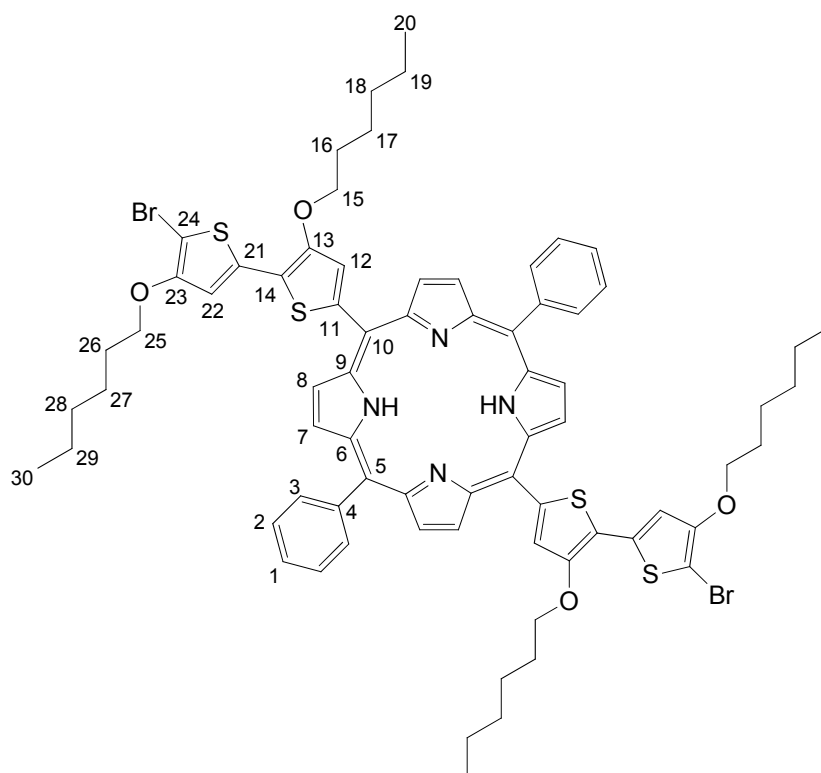
HRMS (APCI, CHCl₃): ber. für C₇₂H₇₉N₄O₄S₄ [M+H⁺]: 1191.4979, gef.: 1191.4952.

FT-IR: ν [cm⁻¹] = 3309 (w), 3113 (w), 2926 (m), 2853 (m), 1597 (w), 1556 (w), 1539 (m), 1467 (m), 1361 (s), 1218 (w), 1168 (m), 1076 (m), 1028 (w), 1000 (w), 973 (m), 946 (m), 865 (w), 819 (m), 798 (s), 736 (m), 700 (m).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 658 (7800), 591 (sh.), 570 (16200), 520 (14900), 421 (187000).

EA: $C_{72}H_{78}N_4O_4S_4$ (1191.67) ber. C 72.57 H 6.60 N 4.70 S 10.76
 gef. C 72.93 H 6.59 N 4.88 S 10.46 .

8.1.5.33 5,15-Bis[3,3'-bis(hexoxy)-2'-brom-2,5'-bithiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrin
(69)



Zu einer Lösung aus **68** (1.60 g, 1.34 mmol) in CH_2Cl_2 (90 mL) wurde NBS (526 mg, 2.95 mmol, 2.2 Äquiv.) bei 0 °C gegeben und für 2 h bei 0 °C gerührt. DC zeigte Verbrauch des Edukts an und die Reaktionslösung wurde mit 1.0 M wässriger HCl gewaschen (100 mL). Extraktion mit CH_2Cl_2 (3x 100 mL), Waschen mit H_2O (50 mL), Trocknen ($MgSO_4$) und Filtrieren ergab nach Entfernen der Lösemittel und Trocknen im Hochvakuum das Produkt: **69** (1.45 g, 1.074 mmol, 80 %), violetter Feststoff (Zersetzung > 212 °C (DSC-Peakonset)).

1H -NMR (600 MHz): δ = 9.21 (d, $^3J_{8,7}$ = 4.4 Hz, 4 H, 8-H), 8.87 (d, $^3J_{7,8}$ = 4.4 Hz, 4 H, 7-H), 8.22-8.19 (m, 4 H, 3-H), 7.81-7.74 (m, 6 H, 1,2-H), 7.71 (s, 2 H, 12-H), 7.02 (s, 2 H, 22-H), 4.37 (t, $^3J_{15,16}$ = 6.4 Hz, 4 H, 15-H), 4.09 (t, $^3J_{25,26}$ = 6.4 Hz, 4 H, 25-H), 2.03-1.97 (m, 4 H,

16-H), 1.81-1.76 (m, 4 H, 26-H), 1.66-1.60 (m, 4 H, 17-H), 1.50-1.30 (m, 20 H, 18,19,27,28,29-H), 0.97-0.87 (m, 6 H, 20,30-H), -2.67 (s, 2 H, tautomere NH).

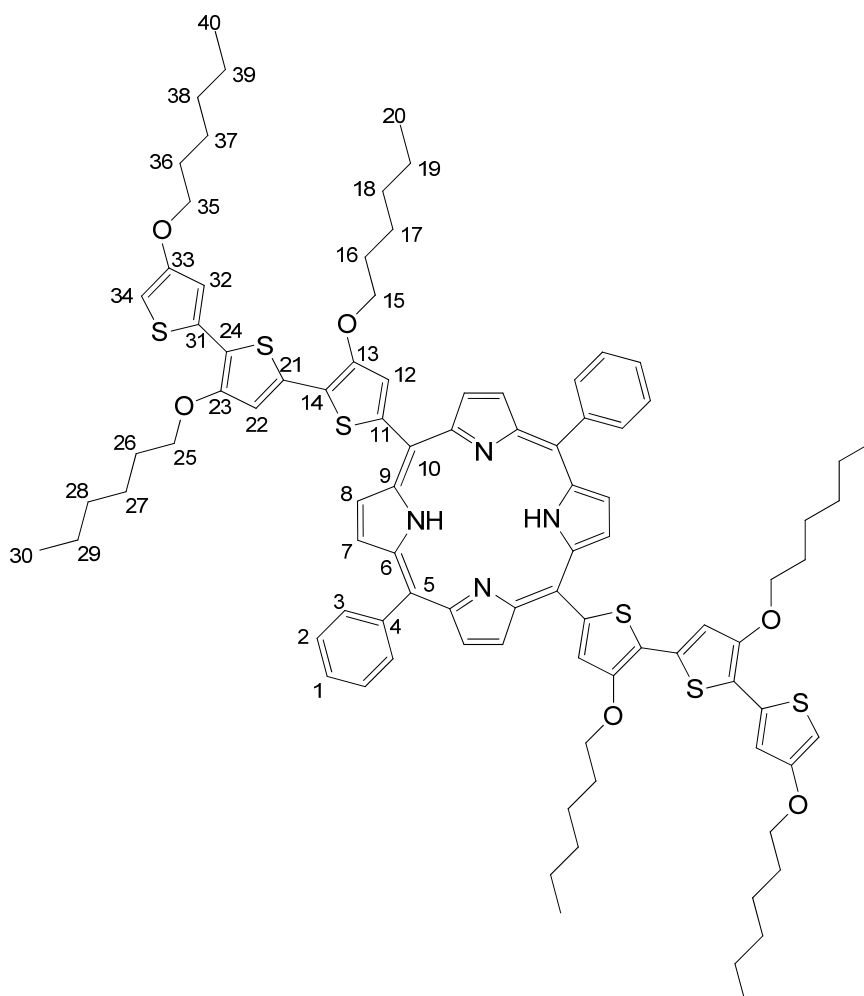
^{13}C -NMR (150 MHz): δ = 154.0 (s, C-23), 152.1 (s, C-13), 141.7 (s, C-4), 138.5 (s, C-11), 134.5 (d, C-3), 133.3 (s, C-21), 131.4 (breites Signal, β -Pyrrol-C-7,8), 128.0 (d, C-1), 126.8 (d, C-2), 124.4 (d, C-12), 121.3 (s, C-5), 118.6 (s, C-14), 111.7 (d, C-22), 111.4 (s, C-10), 90.3 (s, C-24), 72.4 (t, C-15), 72.2 (t, C-25), 31.6 (t, C-18), 31.5 (t, C-28), 29.7 (t, C-16), 29.4 (t, C-26), 25.8 (t, C-17), 25.5 (t, C-27), 22.63 (t, C-19), 22.59 (t, C-29), 14.1 (t, C-20), 14.0 (q, C-30).

MS (ESI ACN/Toluol): m/z (%): 1346/1347/1349/1350/1351/1352/1353 (34/44/96/97/100/71/46/19) [$\text{M}^{+\bullet}/\text{M}+\text{H}^+$].

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3114 (w), 2950 (w), 2925 (m), 2855 (w), 1553 (m), 1466 (m), 1440 (m), 1399 (m), 1360 (m), 1179 (m), 1070 (m), 1001 (w), 974 (m), 946 (m), 908 (w), 794 (s), 724 (m).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 657 (9900), 593 (sh.), 569 (18000), 519 (18800), 422 (211000).

EA: $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{NiO}_2\text{S}_2$ (1346.31): ber. C 64.08 H 5.68 N 4.15 S 9.50
 gef. C 63.82 H 5.66 N 4.39 S 9.00.

8.1.5.34 5,15-Bis[3,3',4''-tris(hexoxy)-2,5':2',2''-terthiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrin
(70)

AAV 1: **69** (510 mg, 378 μmol), **10** (250 mg, 1.10 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (40 mg, 35 μmol , 5 mol%), DME (35 mL), 2 M wässrige Na_2CO_3 -Lösung (15 mL), Rühren unter Rückfluss für 2.5 h. Falls nach dieser Zeit noch **69** in der Reaktionslösung vorlag, wurden **10** (50 mg, 220 μmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 mg, 9 μmol) zugefügt und die Lösung eine weitere Stunde unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde DME entfernt, die wässrige Phase abpipettiert und der Feststoff in CH_2Cl_2 (50 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde durch SiO_2 filtriert und die Lösemittel auf 30 mL reduziert. Zugabe von MeOH (10 mL) und anschließendes Entfernen des CH_2Cl_2 im Vakuum ergab eine Lösung, die nach zweitägigem Abkühlen auf -18°C das Produkt lieferte: **70** (500 mg, 321 μmol , 85 %), violetter Feststoff (Schmp. 112°C (DSC-Peakonset)).

¹H-NMR (600 MHz): δ = 9.24 (d, 3J = 4.2 Hz, 4 H, 8-H), 8.87 (d, 3J = 4.2 Hz, 4 H, 7-H), 8.22-8.19 (m, 4 H, 3-H), 7.79-7.71 (m, 6 H, 1,2-H), 7.73 (s, 2 H, 12-H), 7.16 (s, 2 H, 22-H), 6.96 (d, 4J = 1.7 Hz, 2 H, 32-H), 6.10 (d, 4J = 1.7 Hz, 2 H, 34-H), 4.38 (t, 3J = 6.3 Hz, 4 H, 15-H), 4.14 (t, 3J = 6.5 Hz, 4 H, 25-H), 3.93 (t, 3J = 6.6 Hz, 4 H, 35-H), 2.03-1.95 (m, 4 H, 16-H), 1.89-1.81 (m, 4 H, 26-H), 1.80-1.73 (m, 4 H, 36-H), 1.70-1.64 (m, 4 H, 17-H), 1.55-1.49 (m, 4 H, 27-H), 1.49-1.38 (m, 12 H, 18,19,37-H), 1.38-1.30 (m, 16 H, 28,29,38,39-H), 0.95 (t, 3J = 7.3 Hz, 6 H, 20-H), 0.93-0.87 (m, 12 H, 30/40-H), -2.63 (s, 2 H, tautomere NH).

¹³C-NMR (150 MHz): δ = 157.3 (s, C-33), 152.8 (s, C-23), 152.2 (s, C-13), 141.8 (s, C-4), 138.5 (s, C-11), 134.5 (d, C-3), 134.1 (s, C-31), 131.3 (breites Signal, β -Pyrrol-C-7,8), 130.5 (s, C-21), 127.9 (d, C-1), 126.8 (d, C-2), 124.6 (d, C-12), 121.3 (s, C-5), 119.0 (s, C-14), 113.9 (d, C-32), 113.8 (s, C-24), 112.1 (d, C-22), 111.5 (s, C-10), 95.2 (d, C-34), 72.4 (t, C-15), 71.8 (t, C-25), 70.0 (t, C-35), 31.64 (t, C-18), 31.61 (t, C-28), 31.5 (t, C-38), 29.8 (t, C-16), 29.6 (t, C-26), 29.3 (t, C-36), 25.9 (t, C-17), 25.8 (t, C-37), 25.7 (t, C-27), 22.7 (t, C-19), 22.62 (t, C-29/39), 22.59 (t, C-29/39), 14.12 (q, C-20), 14.07 (q, C-30/40), 14.06 (q, C-30/40).

MS (ESI ACN/Toluol): m/z (%): 1554/1555/1556/1557/1558/1559 (37/100/96/71/43/22) [$M^{+\bullet}$].

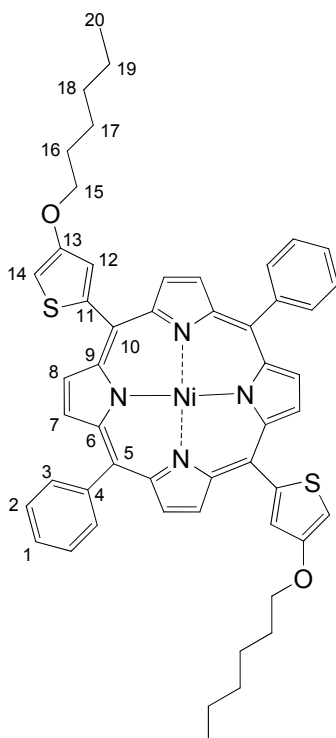
MS (APCI, $CHCl_3$): m/z (%): 1556/1557/1558/1559/1560 (95/93/100/68/29) [$M+H^+$].

HRMS (APCI, $CHCl_3$): ber. für $C_{92}H_{107}N_4O_6S_6$ [$M+H^+$]: 1555.6509, gef.: 1555.6469.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3314 (w), 2925 (m), 2855 (m), 1568 (m), 1536 (m), 1464 (m), 1401 (w), 1354 (s), 1245 (w), 1168 (s), 1073 (m), 1029 (m), 1002 (w), 974 (m), 946 (m), 874 (w), 794 (s), 725 (m).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 664 (12900), 587 (21800), 421 (226200)

EA: $C_{92}H_{106}N_4O_6S_6$ (1556.24) ber. C 71.00 H 6.87 N 3.60 S 12.36
 gef. C 70.79 H 6.72 N 3.59 S 11.83.

8.1.5.35 5,15-Bis[4-(hexoxy)thien-2-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-nickel(II) (**71**)

AAV 4a: 66 (310 mg, 375 μ mol), $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (470 mg, 1.65 mmol), DMF (24 mL), Rühren unter Rückfluss für 3 h, Zugabe von H_2O (150 mL), Waschen mit H_2O und MeOH, Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (40 mL/10 mL): **71** (300 mg, 339 μ mol, 90 %), violette Kristalle (Schmp. 195 °C (DSC-Peakonset)).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 9.04 (d, 3J = 5.0 Hz, 4 H, 8-H), 8.72 (d, 3J = 5.0 Hz, 4 H, 7-H), 8.01-7.97 (m, 4 H, 3-H), 7.73-6.64 (m, 6 H, 1,2-H), 7.48 (d, 4J = 1.8 Hz, 2 H, 12-H), 6.66 (d, 4J = 1.8 Hz, 2 H, 14-H), 4.17 (t, 3J = 6.6 Hz, 4 H, 15-H), 1.95-1.86 (m, 4 H, 16-H), 1.61-1.51 (m, 4 H, 17-H), 1.46-1.33 (m, 8 H, 18,19-H), 0.98-0.91 (m, 6 H, 20-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz): δ = 156.4 (s, C-13), 143.1 (s, C-9), 142.9 (s, C-6), 140.6 (s, C-4), 140.3 (s, C-11), 133.7 (d, C-3), 132.5 (d, C-7), 132.3 (d, C-8), 127.8 (d, C-1), 126.9 (d, C-2), 125.8 (d, C-12), 119.5 (s, C-5), 111.0 (s, C-10), 100.0 (d, C-14), 70.3 (t, C-15), 31.70 (t, C-18), 29.4 (t, C-16), 25.9 (t, C-17), 22.7 (t, C-19), 14.1 (q, C-20).

MS (EI): m/z (%): 882/883/884/885/886 (100/56/64/30/12) [$\text{M}^{+\bullet}$].

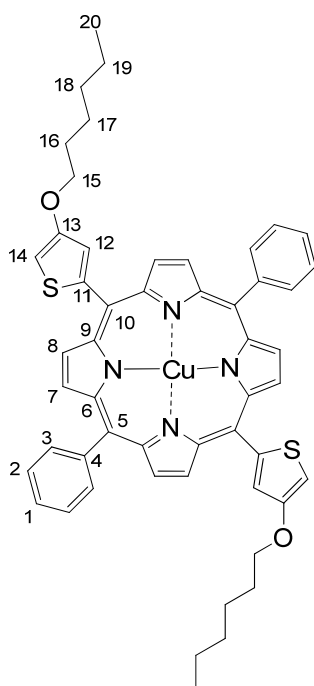
HRMS (EI): ber. für $C_{52}H_{48}N_4NiO_2S_2$ [$M^{+\bullet}$]: 882.2572, gef. 882.2567.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3110 (w), 3049 (w), 2922 (m), 2855 (w), 1535 (m), 1462 (m), 1411 (w), 1355 (s), 1314 (w), 1165 (s), 1073 (m), 1048 (w), 1002 (s), 970 (m), 915 (w), 872 (w), 814 (m), 793 (s), 753 (m).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 557 (sh., 7200), 532 (40100), 419 (214800), 228 (16400).

EA: $C_{52}H_{48}N_4NiO_2S_2$ (883.79) ber. C 70.67 H 5.47 N 6.34 S 7.26
 gef. C 70.27 H 5.41 N 6.69 S 7.26.

8.1.5.36 5,15-Bis[4-(hexoxy)thien-2-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-kupfer(II) (**72**)



AAV 4b: **66** (200 mg, 242 μ mol), $Cu(OAc)_2 \cdot x H_2O$ (242 mg, 1.21 mmol), MeOH (5 mL), THF (10 mL), $CHCl_3$ (10 mL), Rühren unter Rückfluss für 1 h, Zugabe von CH_2Cl_2 (30 mL), Waschen mit gesättigter wässriger NH_4Cl (30 mL) und H_2O (2x 30 mL), Kristallisation aus $CH_2Cl_2/MeOH$ (30 mL/5 mL): **72** (190 mg, 214 μ mol, 88 %), violette Kristalle (Schmp. 207 °C (DSC-Peakonset)).

MS (EI): m/z (%): 887/888/889/890/891/892 (100/58/69/33/13) [$M^{+\bullet}$].

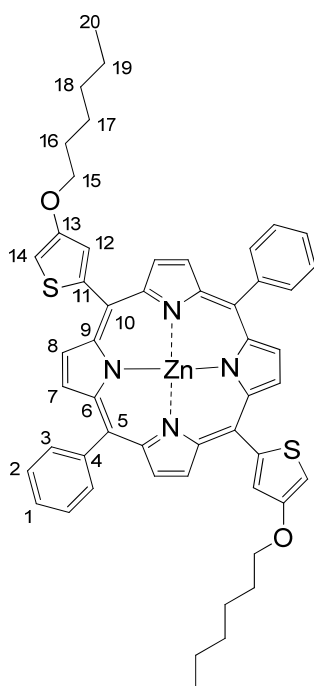
HRMS (EI): ber. für $C_{52}H_{48}CuN_4O_2S_2$ [$M^{+\bullet}$]: 887.2515, gef.: 887.2480.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3110 (w), 3049 (w), 2923 (w), 2856 (w), 1555 (w), 1512 (w), 1458 (m), 1440 (w), 1359 (m), 1208 (w), 1166 (s), 1072 (m), 1048 (w), 1029 (w), 1001 (s), 969 (m), 872 (w), 812 (m), 792 (s), 754 (m), 700 (m).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 575 (6200), 541 (21200), 418 (381600).

EA: $C_{52}H_{48}CuN_4O_2S_2$ (888.64) ber. C 70.28 H 5.44 N 6.30 S 7.22
 gef. C 70.02 H 5.48 N 6.55 S 6.68.

8.1.5.37 5,15-Bis[4-(hexoxy)thien-2-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-zink(II) (**73**)



AAV 4a: 66 (400 mg, 484 μ mol), $Zn(OAc)_2$ (1000 mg, 6.44 mmol), DMF (20 mL), Erhitzen auf 80 °C für 1 h, Zugabe von H_2O (100 mL), zweimaliges Kristallisieren aus $CH_2Cl_2/MeOH$ (40 mL/10 mL): **73** (400 mg, 449 μ mol, 93 %), violette Kristalle (Schmp. 184 °C (DSC-Peakonset)).

1H -NMR (600 MHz): δ = 9.23 (d, $^3J_{8,7}$ = 4.6 Hz, 4 H, 8-H), 8.93 (d, $^3J_{7,8}$ = 4.6 Hz, 4 H, 7-H), 8.22-8.18 (m, 4 H, 3-H), 7.79-7.72 (m, 6 H, 1,2-H), 7.60 (d, $^4J_{12,14}$ = 1.8 Hz, 2 H, 12-H), 6.70

(d, $^4J_{14,12} = 1.8$ Hz, 2 H, 14-H), 4.18 (t, $^3J_{15,16} = 6.7$ Hz, 4 H, 15-H), 1.93-1.87 (m, 4 H, 16-H), 1.59-1.53 (m, 4 H, 17-H), 1.45-1.36 (m, 8 H, 18,19-H), 0.94 (t, $^3J_{20,19} = 7.1$ Hz, 6 H, 20-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz): $\delta = 156.0$ (s, C-13), 150.7 (s, C-9), 150.5 (s, C-6), 142.6 (s, C-4), 142.5 (s, C-11), 134.4 (d, C-3), 132.2 (d, C-7), 131.9 (d, C-8), 127.6 (d, C-1), 126.6 (d, C-2), 126.3 (d, C-12), 121.8 (s, C-5), 112.8 (s, C-10), 99.8 (d, C-14), 70.3 (t, C-15), 31.7 (t, C-18), 29.4 (t, C-16), 25.9 (t, C-17), 22.7 (t, C-19), 14.1 (q, C-20).

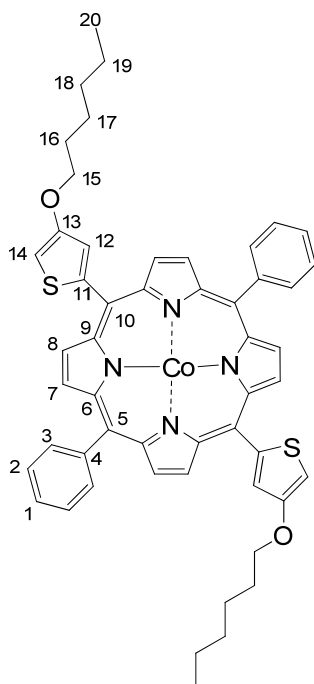
MS (EI): m/z (%): 888/889/890/891/892/893 (100/54/75/48/54/26/10) [$\text{M}^{+\bullet}$].

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Zn}$ [$\text{M}^{+\bullet}$]: 888.2510, gef.: 888.2497.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3109 (w), 2925 (w), 2853 (w), 1552 (w), 1496 (w), 1456 (w), 1362 (m), 1336 (m), 1208 (w), 1164 (m), 1070 (w), 1022 (m), 989 (m), 969 (m), 871 (w), 823 (w), 809 (w), 793 (s), 744 (m), 717 (m), 702 (s).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 592 (5600), 550 (19600), 422 (400000).

EA: $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Zn}$ (890.50) ber. C 70.14 H 5.43 N 6.29 S 7.20
gef. C 69.33 H 5.52 N 6.27 S 6.89.

8.1.5.38 5,15-Bis[4-(hexoxy)thien-2-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-cobalt(II) (**74**)

AAV 4b: **66** (200 mg, 242 μmol), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (850 mg, 3.41 mmol), DMF (15 mL), Rühren unter Rückfluss für 1 h, Zugabe von CH_2Cl_2 (50 mL), Waschen mit H_2O (5x 50 mL), zweimal kristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (20 mL/5 mL): **73** (170 mg, 192 μmol , 79 %), rotbrauner Feststoff (Schmp. 177 °C (DSC-Peakonset)).

MS (EI): m/z (%): 883/884/885 (100/53/27) [$\text{M}^{+\bullet}$].

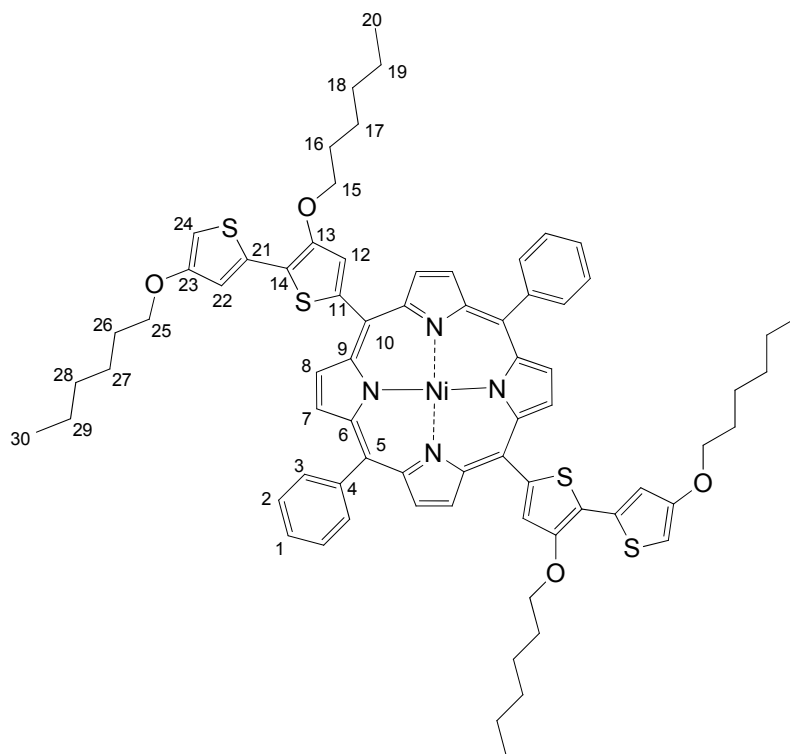
HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{CoN}_4\text{O}_2\text{S}_2$ [$\text{M}^{+\bullet}$]: 883.2551, gef.: 883.2533.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 2952 (w), 2927 (w), 2856 (w), 1557 (w), 1536 (w), 1462 (w), 1442 (w), 1363 (m), 1167 (s), 1068 (m), 1003 (m), 974 (m), 814 (m), 791 (s), 747 (m), 715 (m).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 559 (sh.), 533 (15000), 414 (195700).

EA: $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{CoN}_4\text{O}_2\text{S}_2$ (884.03)	ber. C 70.65	H 5.47	N 6.34	S 7.25
	gef. C 70.44	H 5.48	N 6.52	S 6.98.

8.1.5.39 5,15-Bis[3,4'-bis(hexoxy)-2,2'-bithiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-nickel(II) (**75**)



AAV 4a: 68 (400 mg, 336 μmol), $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (425 mg, 1.49 mmol), DMF (40 mL), Rühren unter Rückfluss für 3 h, Zugabe von H_2O (200 mL), Waschen mit H_2O und MeOH, Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (40 mL/10 mL): **75** (390 mg, 312 μmol , 93 %), violetter Feststoff (Schmp. 94 °C (DSC-Peakonset)).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz): δ = 9.11 (d, $^3J_{8,7}$ = 4.9 Hz, 4 H, 8-H), 8.75 (d, $^3J_{7,8}$ = 4.9 Hz, 4 H, 7-H), 8.02-7.97 (m, 4 H, 3-H), 7.73-6.68 (m, 6 H, 1,2-H), 7.20 (s, 2 H, 12-H), 7.06 (d, $^4J_{22,24}$ = 1.1 Hz, 2 H, 22-H), 6.21 (d, $^4J_{24,22}$ = 1.1 Hz, 2 H, 24-H), 4.30 (t, 3J = 6.4 Hz, 4 H, 15-H), 3.99 (t, 3J = 6.6 Hz, 4 H, 25-H), 1.98-1.93 (m, 4 H, 16-H), 1.81-1.77 (m, 4 H, 26-H), 1.63-1.58 (m, 4 H, 17-H), 1.48-1.45 (m, 4 H, 27-H), 1.40-1.34 (m, 16 H, 18,19,28,29-H), 0.93-0.89 (m, 6 H, 20,30-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz): δ = 157.3 (s, C-23), 151.8 (s, C-13), 143.2 (s, C-9), 143.0 (s, C-6), 140.5 (s, C-4), 136.8 (s, C-11), 133.7 (d, C-3), 133.5 (s, C-21), 132.7 (d, C-7), 132.1 (d, C-8), 127.9 (d, C-1), 127.0 (d, C-2), 123.8 (d, C-12), 119.8 (s, C-5), 118.6 (s, C-14), 114.7 (d,

C-22), 110.7 (s, C-10), 95.9 (d, C-24), 72.2 (t, C-15), 70.1 (t, C-25), 31.60 (t, C-18), 31.58 (t, C-28), 29.7 (t, C-16), 29.2 (t, C-26), 25.8 (t, C-17), 25.7 (t, C-27), 22.6 (t, C-19,29), 14.1 (q, C-20,30).

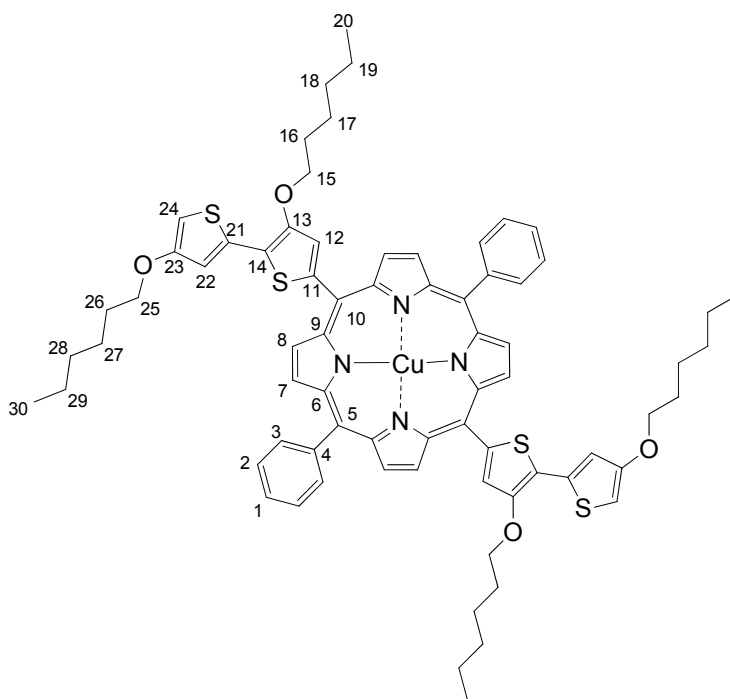
MS (ESI MeOH/CHCl₃): *m/z* (%): 1246/1247/1248/1249/1250/1251/1252 (100/91/98/66/39/21/12) [$M^{+\bullet}/M+H^+$].

FT-IR: ν [cm⁻¹] = 3113 (w), 2925 (m), 2854 (w), 1535 (m), 1466 (m), 1354 (s), 1167 (m), 1076 (m), 999 (m), 978 (m), 864 (w), 820 (m), 797 (m), 752 (m).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 577 (sh.), 535 (18800), 420 (125600).

EA: C₇₂H₇₆N₄NiO₄S₄ (1245.35) ber. C 69.27 H 6.14 N 4.49 S 10.27
gef. C 69.63 H 6.22 N 4.80 S 9.97.

8.1.5.40 5,15-Bis[3,4'-bis(hexoxy)-2,2'-bithiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-kupfer(II) (**76**)



AAV 4b: 68 (210 mg, 176 μmol), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (170 mg, 851 μmol), MeOH (5 mL), THF (10 mL), CHCl_3 (10 mL), Rühren unter Rückfluss für 1 h, Waschen mit H_2O (2x 50 mL), Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (30 mL/10 mL): **76** (200 mg, 160 μmol , 90 %), violette Kristalle (Schmp. 170 °C (DSC-Peakonset)).

MS (ESI MeOH): m/z (%): 1251/1252/1253/1254/1255/1256 (75/92/100/76/47/15) $[\text{M}^{+\bullet}/\text{M}+\text{H}^+]$.

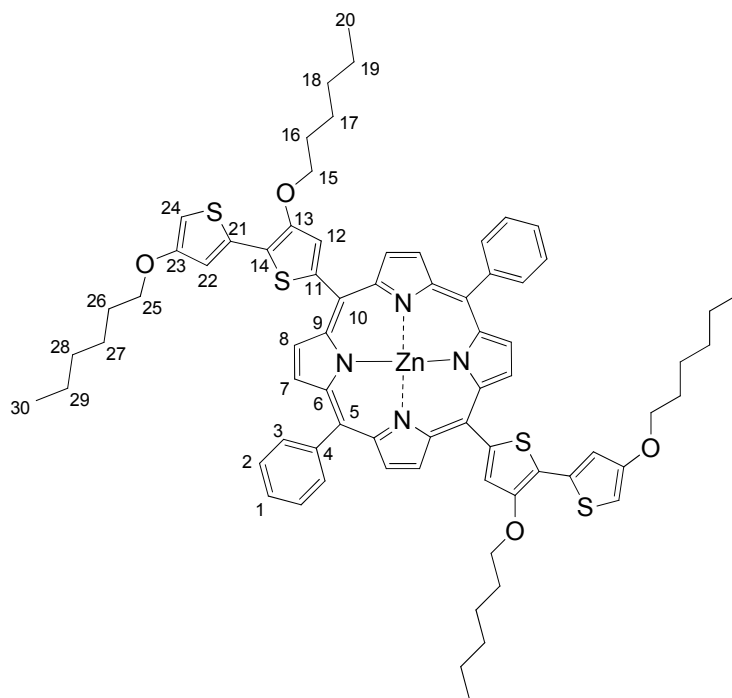
MS (APCI, CHCl_3): m/z (%): 1252/1253/1254/1255/1256/1257 (39/100/84/59/24/22) $[\text{M}+\text{H}^+]$.

HRMS (APCI, CHCl_3): ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{77}\text{CuN}_4\text{O}_4\text{S}_4$ $[\text{M}+\text{H}^+]$: 1252.4118, gef.: 1252.4095.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3108 (w), 3056 (w), 3025 (w), 2925 (m), 2857 (m), 1544 (m), 1520 (w), 1463 (w), 1347 (s), 1311 (w), 1206 (w), 1168 (s), 1123 (w), 1072 (m), 997 (s), 976 (m), 926 (w), 904 (w), 864 (w), 816 (m), 796 (s), 749 (m), 717 (m).

UV/V: λ [nm] (ϵ) = 591 (10500), 546 (21600), 417 (202000).

EA: $\text{C}_{72}\text{H}_{76}\text{CuN}_4\text{O}_4\text{S}_4$ (1253.2) ber. C 69.00 H 6.11 N 4.47 S 10.23
gef. C 68.60 H 5.99 N 4.58 S 10.02 .

8.1.5.41 5,15-Bis[3,4'-bis(hexoxy)-2,2'-bithiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-zink(II) (**77**)

AAV 4a: 68 (230 mg, 242 μmol), $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (370 mg, 2.02 mmol), DMF (10 mL), Erhitzen auf 140 °C für 1 h, Zugabe von H_2O (50 mL), Waschen mit H_2O und MeOH, FC (Hexan/ CH_2Cl_2 1:1, $R_f = 0.46$): **77** (310 mg, 104 μmol , 53 %), violetter Feststoff (Zersetzung > 230 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz): $\delta = 9.31$ (d, $^3J = 4.6$ Hz, 4 H, 8-H), 8.96 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 4 H, 7-H), 8.23-8.18 (m, 4 H, 3-H), 7.81-7.73 (m, 6 H, 1,2-H), 7.67 (s, 2 H, 12-H), 7.01 (d, $^4J = 1.5$ Hz, 2 H, 22-H), 6.14 (d, $^4J = 1.5$ Hz, 2 H, 24-H), 4.31 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 4 H, 25-H), 3.91 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 4 H, 25-H), 1.99-1.93 (m, 4 H, 16-H), 1.77-1.71 (m, 4 H, 26-H), 1.64-1.57 (m, 4 H, 17-H), 1.46-1.29 (m, 20 H, 18,19,27,28,29-H), 0.96-0.87 (m, 12 H, 20,30-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz): $\delta = 157.1$ (s, C-23), 151.6 (s, C-13), 150.7 (s, C-9), 150.5 (s, C-6), 142.5 (s, C-4), 139.1 (s, C-11), 134.4 (d, C-3), 133.6 (s, C-21), 132.5 (d, C-7), 131.8 (d, C-8), 127.7 (d, C-1), 126.6 (d, C-2), 124.3 (d, C-12), 122.0 (s, C-5), 118.3 (s, C-14), 114.5 (d, C-22), 112.4 (s, C-10), 95.8 (d, C-24), 72.2 (t, C-15), 70.1 (t, C-25), 31.60 (t, C-18,28), 29.7 (t, C-16), 29.2 (t, C-26), 25.8 (t, C-17), 25.7 (t, C-27), 22.63 (t, C-19), 22.62 (t, C-29), 14.09 (q, C-20), 14.08 (q, C-30).

MS (ESI MeOH): m/z (%): 1252/1253/1254/1255/1256/1257/1258/1259 (57/96/100/91/97/68/42/17) [$M^{+\bullet}/M+H^+$].

MS (APCI, $CHCl_3$): m/z (%): 1253/1254/1255/1256/1257/1258/1259 (67/100/77/61/75/36/22) [$M+H^+$].

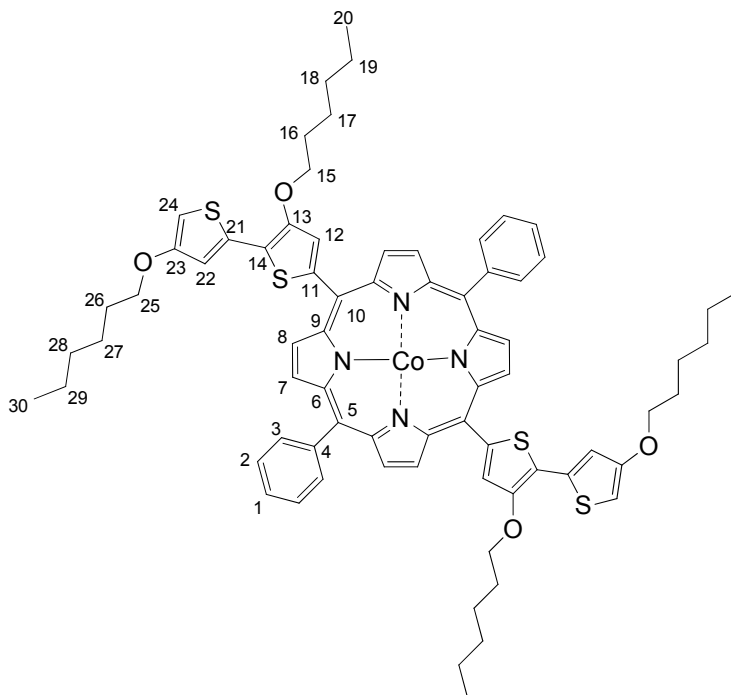
HRMS (APCI, $CHCl_3$): ber. für $C_{72}H_{77}ZnN_4O_4S_4$ [$M+H^+$]: 1253.4114, gef.: 1253.4093.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3109 (w), 3054 (w), 2950 (m), 2924 (m), 2854 (m), 1569 (m), 1540 (m), 1497 (w), 1462 (w), 1439 (w), 1397 (w), 1356 (m), 1206 (w), 1167 (m), 1069 (m), 993 (s), 974 (m), 863 (w), 791 (s), 751 (w), 717 (m).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 603 (13200), 554 (20400), 423 (212900).

EA: $C_{72}H_{76}N_4O_4S_4Zn$ (1255.07) ber. C 68.90 H 6.10 N 4.46 S 10.22
gef. C 68.98 H 6.18 N 4.45 S 9.79.

8.1.5.42 5,15-Bis[3,4'-bis(hexoxy)-2,2'-bithiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-cobalt(II) (**78**)



AAV 4b: 68 (250 mg, 210 μmol), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (600 mg, 2.41 mmol), DMF (15 mL), Erhitzen auf 140 °C für 1 h, Zugabe von CH_2Cl_2 (100 mL), Waschen mit gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung (3x 50 mL), H_2O (50 mL) und gesättigter wässriger NaCl -Lösung (50 mL), Entfernen der Lösemittel: **78** (200 mg, 160 μmol , 76 %), violetter Feststoff (Schmp. 104 °C (DSC-Peakonset)).

MS (ESI MeOH): m/z (%): 1247/1248/1249/1250 (100/86/54/27) [$\text{M}^{+\bullet}/\text{M}+\text{H}^+$].

MS (APCI, CHCl_3): m/z (%): 1247/1248/1249/1250 (57/100/59/49) [$\text{M}^{+\bullet}/\text{M}+\text{H}^+$].

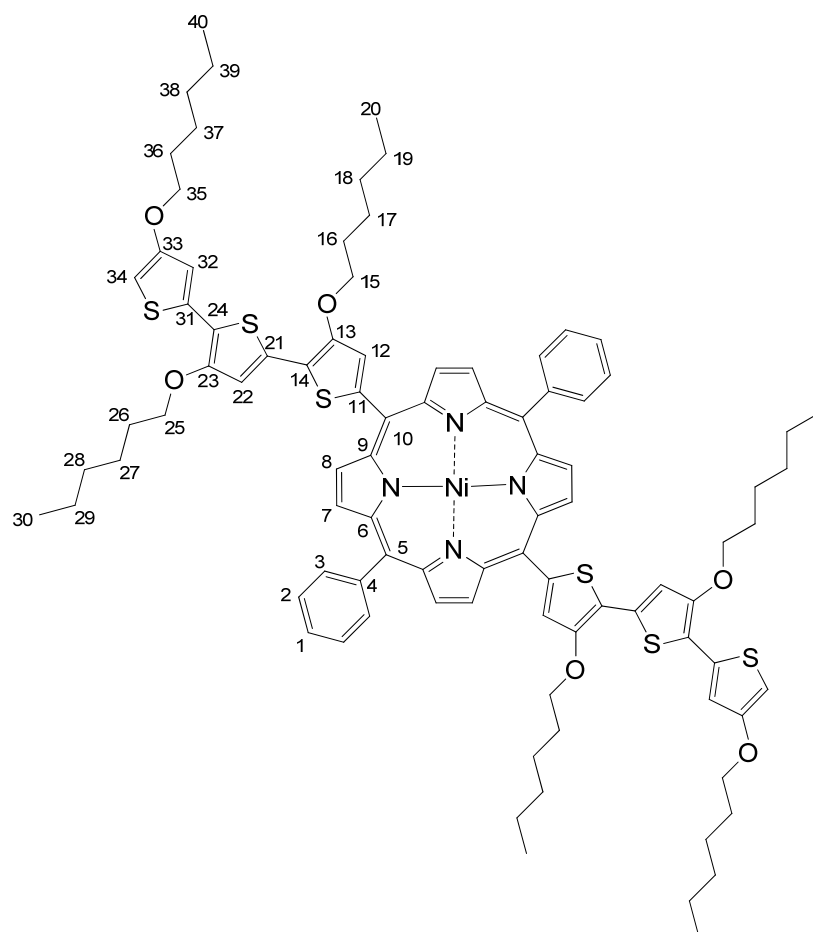
HRMS (APCI, CHCl_3): ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{77}\text{CoN}_4\text{O}_4\text{S}_4$ [$\text{M}+\text{H}^+$]: 1248.4154, gef.: 1248.4126.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3119 (w), 3056 (w), 2925 (m), 2855 (m), 1566 (m), 1541 (m), 1459 (m), 1399 (w), 1353 (s), 1167 (m), 1073 (m), 1002 (s), 985 (m), 863 (w), 792 (s), 751 (m).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 575 (sh.), 535 (17200), 415 (135900).

EA: $\text{C}_{72}\text{H}_{76}\text{CoN}_4\text{O}_4\text{S}_4$ (1248.59) ber. C 69.26 H 6.14 N 4.49 S 10.27
 gef. C 69.17 H 6.13 N 4.61 S 9.70 .

8.1.5.43 5,15-Bis[3,3',4''-tris(hexoxy)-2,5':2',2''-terthiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-nickel(II) (**79**)



AAV 4a: 70 (600 mg, 385 μmol), $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (180 mg, 632 μmol), DMF (11 mL), Rühren unter Rückfluss für 3 h, Zugabe von H_2O (100 mL). Der ausgefallene Feststoff war nicht zu filtrieren, weswegen mit CH_2Cl_2 (3x 100 mL) extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (MgSO_4) und filtriert. Nach Entfernen der Lösemittel wurde mittels FC (Hexan/ CH_2Cl_2 2:1, $R_f = 0.49$) gereinigt: **79** (350 mg, 217 μmol , 56 %), violetter Feststoff (Schmp. 101 °C (DSC-Peakonset)).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz): $\delta = 9.12$ (d, $^3J_{8,7} = 4.9$ Hz, 4 H, 8-H), 8.75 (d, $^3J_{7,8} = 4.9$ Hz, 4 H, 7-H), 8.00-7.97 (m, 4 H, 3-H), 7.71-7.65 (m, 6 H, 1,2-H), 7.50 (s, 2 H, 12-H), 7.10 (s, 2 H, 22-H), 6.93 (d, $^4J_{32,34} = 1.7$ Hz, 2 H, 32-H), 6.10 (d, $^4J_{34,32} = 1.7$ Hz, 2 H, 34-H), 4.31 (t, $^3J_{15,16} = 6.4$ Hz, 4 H, 15-H), 4.13 (t, $^3J_{25,26} = 6.5$ Hz, 4 H, 25-H), 3.94 (t, $^3J_{35,36} = 6.7$ Hz, 4 H, 35-H), 1.99-1.94 (m, 4 H, 16-H), 1.87-1.82 (m, 4 H, 26-H), 1.79-1.74 (m, 4 H, 36-H), 1.66-1.61 (m,

4 H, 17-H), 1.55-1.50 (m, 4 H, 27-H), 1.48-1.29 (m, 28 H, 37,18,28,38,19,29,39-H), 0.96-0.88 (m, 18 H, 20,30,40-H).

^{13}C -NMR (150 MHz): δ = 157.2 (s, C-33), 152.7 (s, C-23), 152.2 (s, C-13), 143.2 (s, C-9), 143.0 (s, C-6), 140.4 (s, C-4), 136.9 (s, C-11), 134.1 (s, C-31), 133.7 (d, C-3), 132.7 (d, C-7), 132.1 (d, C-8), 130.4 (s, C-21), 127.9 (d, C-1), 127.0 (d, C-2), 123.8 (d, C-12), 119.9 (s, C-5), 118.6 (s, C-14), 113.9 (d, C-32), 113.8 (s, C-24), 112.1 (d, C-22), 110.6 (s, C-10), 95.2 (d, C-34), 72.3 (t, C-15), 71.8 (t, C-25), 70.0 (t, C-35), 31.62 (t, C-28), 31.61 (t, C-18), 31.53 (t, C-38), 29.7 (t, C-16), 29.6 (t, C-26), 29.3 (t, C-36), 25.9 (t, C-17), 25.8 (t, C-37), 25.7 (t, C-27), 22.69 (t, C-19), 22.62 (t, C-29), 22.59 (t, C-39), 14.10 (q, C-20), 14.07 (q, C-30), 14.05 (q, C-40).

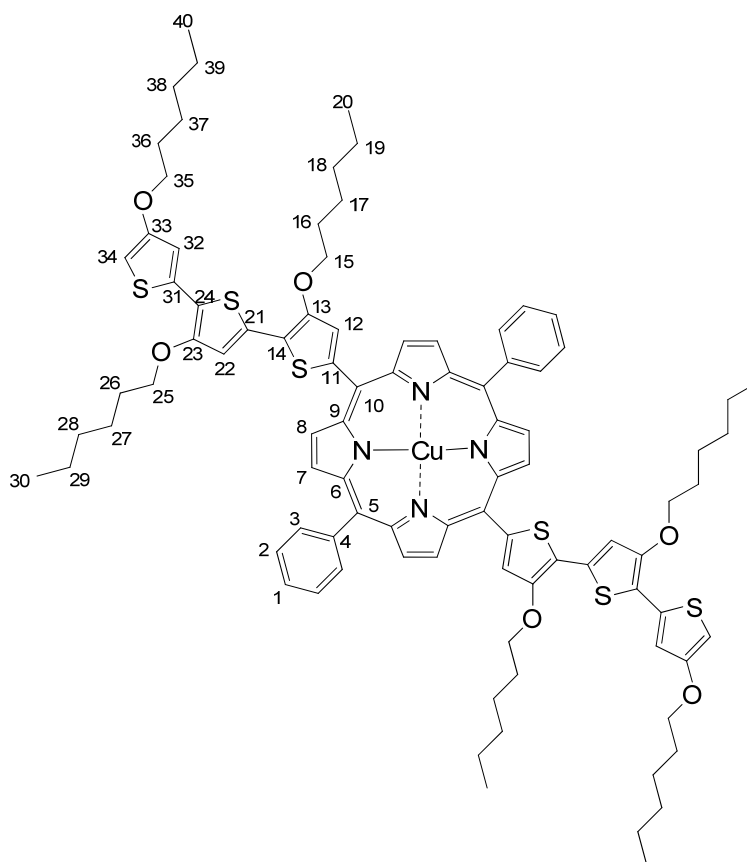
MS (ESI MeOH/ CHCl_3): m/z (%): 1610/1611/1612/1613/1614/1615/1616 (85/87/100/80/53/30/13) [$\text{M}^{+\bullet}/\text{M}+\text{H}^+$].

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3112 (w), 3056 (w), 2925 (m), 2855 (m), 1568 (m), 1534 (m), 1454 (m), 1404 (w), 1352 (s), 1169 (m), 1072 (s), 1006 (m), 987 (m), 859 (w), 792 (s), 751 (w).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 592 (15600), 537 (23500), 421 (160000).

EA: $\text{C}_{92}\text{H}_{104}\text{N}_4\text{NiO}_6\text{S}_6$ (1612.92) ber. C 68.51 H 6.50 N 3.47 S 11.93
gef. C 68.85 H 6.56 N 3.65 S 11.77 .

8.1.5.44 5,15-Bis[3,3',4''-tris(hexoxy)-2,5':2'',2'''-terthiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-kupfer(II) (**80**)



AAV 4b: **70** (160 mg, 105 μmol), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (130 mg, 650 μmol), MeOH (2.5 mL), THF (5 mL), CHCl_3 (5 mL), Rühren unter Rückfluss für 1 h. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Entfernen der Lösemittel wurde mittels FC (Hexan/ CH_2Cl_2 3:2, R_f = 0.46) gereinigt: **80** (100 mg, 62 μmol , 60 %), violetter Feststoff (Zersetzung > 250 °C).

MS (ESI ACN/Toluol): m/z (%): 1616/1617/1618/1619/1620/1621/1622/1623 (7/76/85/100/77/81/29/17) [$\text{M}^{\bullet+}/\text{M}+\text{H}^+$].

MS (APCI, CHCl_3): m/z (%): 1617/1618/1619/1620/1621/1622 (86/100/98/74/48/24) [$\text{M}+\text{H}^+$].

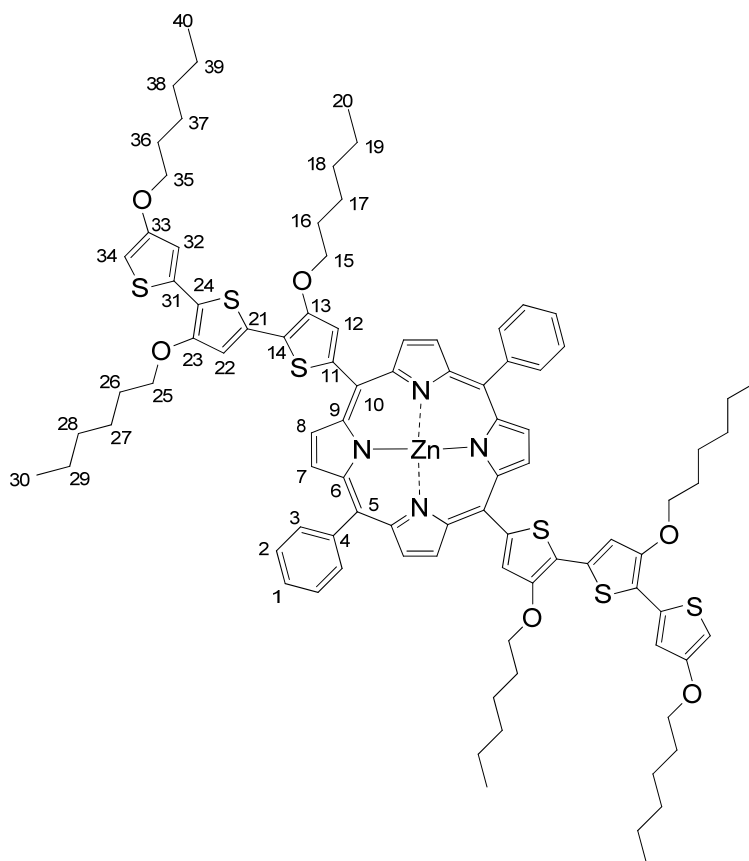
HRMS (APCI, CHCl_3): ber. für $\text{C}_{92}\text{H}_{105}\text{CuN}_4\text{O}_6\text{S}_6$ [$\text{M}+\text{H}^+$]: 1616.5654, gef.: 1616.5633.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3110 (w), 3056 (w), 2925 (m), 2855 (m), 1569 (m), 1536 (m), 1455 (m), 1403 (w), 1349 (s), 1168 (m), 1071 (s), 1001 (s), 977 (m), 793 (s), 752 (m), 716 (m).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 598 (17400), 547 (25900), 418 (226300).

EA: $\text{C}_{92}\text{H}_{104}\text{CuN}_4\text{O}_6\text{S}_6$ (1617.77) ber. C 68.30 H 6.48 N 3.46 S 11.89
gef. C 68.66 H 6.60 N 3.62 S 11.46 .

8.1.5.45 5,15-Bis([3,3',4''-tris(hexoxy)-2,5':2',2''-terthiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-zink(II) (**81**)



AAV 4a: 70 (290 mg, 186 μmol), $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (370 mg, 2.02 mmol), DMF (10 mL), Erhitzen auf 80 $^{\circ}\text{C}$ für 1 h, Zugabe von H_2O (50 mL), zweimalige FC (Hexan/ CH_2Cl_2 1:1, R_f = 0.54): **81** (160 mg, 99 μmol , 53 %), violetter Feststoff (Schmp. 92 $^{\circ}\text{C}$ (DSC-Peakonset)).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz): δ = 9.32 (d, $^3J_{8,7}$ = 4.6 Hz, 4 H, 8-H), 8.96 (d, $^3J_{7,8}$ = 4.6 Hz, 4 H, 7-H), 8.23-8.19 (m, 4 H, 3-H), 7.79-7.72 (m, 6 H, 1,2-H), 7.64 (s, 2 H, 12-H), 6.90 (s, 2 H, 22-H),

6.73 (d, $^4J_{32,34} = 1.7$ Hz, 2 H, 32-H), 5.99 (d, $^4J_{34,32} = 1.7$ Hz, 2 H, 34-H), 4.29 (t, $^3J_{15,16} = 6.4$ Hz, 4 H, 15-H), 3.88 (t, $^3J_{25,26} = 6.6$ Hz, 4 H, 25-H), 3.85 (t, $^3J_{35,36} = 6.6$ Hz, 4 H, 35-H), 1.98-1.90 (m, 4 H, 16-H), 1.75-1.59 (m, 12 H, 36,26,17-H), 1.46-1.26 (m, 32 H, 27,37,18, 28,38,19,29,39-H), 0.94 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 6 H, 20/30/40-H), 0.91 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 6 H, 20/30/40-H), 0.88 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6 H, 20/30/40-H).

^{13}C -NMR (150 MHz): $\delta = 157.0$ (s, C-33), 152.3 (s, C-23), 151.9 (s, C-13), 150.7 (s, C-9), 150.6 (s, C-6), 142.5 (s, C-4), 139.3 (s, C-11), 134.5 (d, C-3), 133.9 (s, C-31), 132.5 (d, C-7), 131.8 (d, C-8), 130.5 (s, C-21), 127.6 (d, C-1), 126.6 (d, C-2), 124.3 (d, C-12), 122.1 (s, C-5), 118.4 (s, C-14), 113.74 (d, C-32), 113.70 (s, C-24), 112.3 (s, C-10), 112.0 (d, C-22), 95.2 (d, C-34), 72.3 (t, C-15), 71.7 (t, C-25), 70.0 (t, C-35), 31.64 (t, C-18/28/38), 31.61 (t, C-18/28/38), 31.5 (t, C-18/28/38), 29.7 (t, C-16), 29.4 (t, C-26), 29.2 (t, C-36), 25.9 (t, C-17/27/37), 25.7 (t, C-17/27/37), 25.6 (t, C-17/27/37), 22.7 (t, C-19/29/39), 22.63 (t, C-19/29/39), 22.57 (t, C-19/29/39), 14.12 (q, C-20/30/40), 14.08 (q, C-20/30/40), 14.04 (q, C-20/30/40).

MS (ESI ACN/Toluol): m/z (%): 1617/1618/1619/1620/1621/1622/1623/1624/1625 (39/79/95/100/94/84/63/43/28) [$\text{M}^{+\bullet}/\text{M}+\text{H}^+$].

MS (APCI, CHCl_3): m/z (%): 1618/1619/1620/1621/1622/1623/1624/1625 (68/80/100/78/88/56/42/20) [$\text{M}+\text{H}^+$].

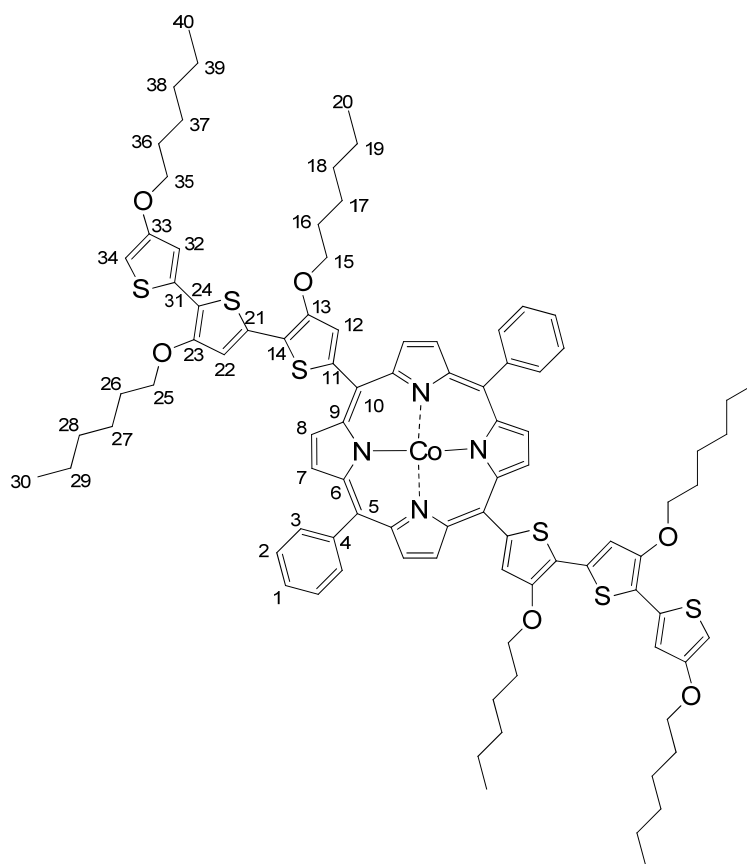
HRMS (APCI, CHCl_3): ber. für $\text{C}_{92}\text{H}_{105}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_6\text{Zn}$ [$\text{M}+\text{H}^+$]: 1617.5650, gef.: 1617.5624.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3112 (w), 3055 (w), 2924 (m), 2854 (m), 1569 (m), 1535 (m), 1457 (m), 1439 (w), 1401 (w), 1352 (s), 1207 (m), 1168 (m), 1070 (s), 997 (m), 974 (m), 907 (w), 792 (s), 752 (w), 718 (m).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 613 (21200), 555 (23600), 425 (228400).

EA: $\text{C}_{92}\text{H}_{104}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_6\text{Zn}$ (1619.63) ber. C 68.22 H 6.47 N 3.46 S 11.88
gef. C 67.96 H 6.45 N 3.66 S 11.73.

8.1.5.46 5,15-Bis[3,3',4''-tris(hexoxy)-2,5':2',2''-terthiophen-5-yl]-10,20-diphenylporphyrinato-cobalt(II) (**82**)



AAV 4a: 70 (150 mg, 96 μmol), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ (400 mg, 1.61 mmol), DMF (7.5 mL), Erhitzen auf 80 °C für 1 h, Zugabe von H_2O (50 mL), Waschen mit H_2O und MeOH. Der Feststoff wurde aus MeOH/ CH_2Cl_2 (5 mL/15 mL) kristallisiert, wobei die methanolische Phase für einige Tage bei –18 °C ruhen gelassen wurde. Der ausgefallener Feststoff wurde abfiltriert: **82** (86 mg, 53 μmol , 56 %), violetter Feststoff (Zersetzung > 240 °C).

MS (ESI ACN/Toluol): m/z (%): 1612/1613/1614/1615/1616/1617 (78/100/87/57/32/16) $[\text{M}^+/\text{M}+\text{H}^+]$.

MS (APCI, CHCl_3): m/z (%): 1613/1614/1615/1616/1617 (100/98/76/40/22) $[\text{M}+\text{H}^+]$.

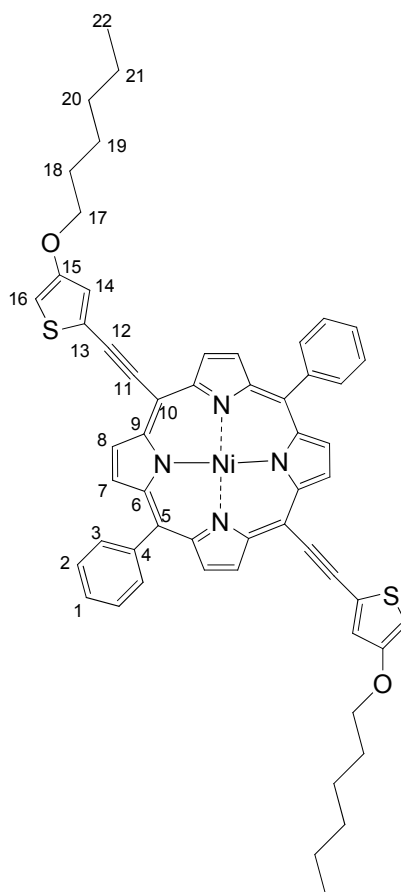
HRMS (APCI, CHCl_3): ber. für $\text{C}_{92}\text{H}_{105}\text{CoN}_4\text{O}_6\text{S}_6$ $[\text{M}+\text{H}^+]$: 1612.5690, gef.: 1612.5671.

FT-IR: ν [cm^{-1}] = 3112 (w), 3056 (w), 2926 (m), 2856 (m), 1569 (m), 1536 (m), 1455 (m), 1403 (w), 1353 (s), 1169 (m), 1073 (s), 1003 (m), 984 (m), 905 (w), 793 (s), 751 (m), 715 (m).

UV/Vis: λ [nm] (ϵ) = 585 (10900), 537 (19000), 417 (157800).

EA: $\text{C}_{92}\text{H}_{104}\text{CoN}_4\text{O}_6\text{S}_6$ (1613.16) ber. C 68.50 H 6.50 N 3.47 S 11.39
gef. C 68.16 H 6.24 N 3.40 S 11.62 .

8.1.5.47 5,15-Bis[4-(hexoxy)thien-2-ylethynyl]-10,20-diphenylporphyrinato-nickel(II) (**84**)



Zu einer Lösung von **83** (500 mg, 739 μmol), **24** (615 mg, 2.95 mmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (100 mg, 86 μmol , 6 mol%) in THF (6 mL) wurden nacheinander Diisopropylamin (329 mg, 3.25 mmol) und CuI (40 mg, 210 μmol , 7 mol%) bei Raumtemperatur gegeben. Die Lösung verfärbte sich schwarz und erwärmte sich nach ein paar Minuten. Nach fünf Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde die dunkelgrüne Lösung mit CH_2Cl_2 (20 mL) verdünnt und durch

SiO₂ filtriert. Das Lösemittel wurde auf 30 mL reduziert und MeOH (5 mL) hinzugegeben. CH₂Cl₂ wurde entfernt und der Feststoff abfiltriert. Danach wurde der Feststoff in ACN (50 mL) überführt und für 16 h unter Rückfluss gerührt, um verbliebene Verunreinigungen zu entfernen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde filtriert und im Vakuum getrocknet: **84** (580 mg, 622 µmol, 84 %), grün-blauer Feststoff (Schmp. 173 °C (DSC-Peakonset)).

¹H-NMR (600 MHz): δ = 9.38 (d, ³J = 4.8 Hz, 4 H, 8-H), 8.67 (d, ³J = 4.8 Hz, 4 H, 7-H), 7.97-7.94 (m, 4 H, 3-H), 7.74-7.64 (m, 6 H, 1,2-H), 7.25 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H, 14-H), 6.36 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 2 H, 16-H), 4.02 (t, ³J = 6.5 Hz, 4 H, 17-H), 1.85-1.79 (m, 4 H, 18-H), 1.53-1.47 (m, 4 H, 19-H), 1.41-1.34 (m, 8 H, 20,21-H), 0.96-0.91 (m, 6 H, 22-H).

¹³C-NMR (150 MHz): δ = 157.2 (s, C-15), 144.3 (s, C-9), 142.7 (s, C-6), 140.2 (s, C-4), 133.6 (d, C-3), 133.0 (d, C-7), 131.4 (d, C-8), 127.9 (d, C-1), 127.0 (d, C-2), 123.8 (d, C-14), 122.1 (s, C-13), 120.6 (s, C-5), 100.4 (d, C-16), 99.9 (s, C-10), 93.7 (s, C-11), 90.9 (s, C-12), 70.4 (t, C-17), 31.6 (t, C-20), 29.2 (t, C-18), 25.7 (t, C-19), 22.6 (t, C-21), 14.1 (q, C-22).

MS (ESI MeOH/CHCl₃): *m/z* (%): 930/931/932/933/934 (100/65/68/38/22) [M⁺•/M+H⁺].

HRMS (APCI, CHCl₃): ber. für C₅₆H₄₉N₄NiO₂S₂ [M+H⁺]: 931.2645, gef.: 931.2620.

FT-IR: ν [cm⁻¹] = 3115 (w), 3057 (w), 2929 (w), 2854 (w), 1541 (m), 1441 (m), 1350 (m), 1243 (w), 1204 (w), 1170 (s), 1145 (w), 1077 (m), 1044 (w), 1003 (m), 923 (w), 868 (w), 812 (m), 791 (s), 754 (m), 726 (m).

UV/Vis: λ [nm] (ε) = 613 (33400), 565 (sh., 12800), 450 (225100).

EA: C₅₆H₄₈N₄NiO₂S₂ (931.83) ber. C 72.18 H 5.19 N 6.01 S 6.88
 gef. C 71.24 H 5.09 N 6.01 S 6.71 .

9 Literaturverzeichnis

- [1] *Elektroindustrie in Zahlen 2007/2008*, Zentralverband Elektrotechnik und Elektronikindustrie e.V., Frankfurt am Main, **2008**
- [2] R. Löckener, T. Sundmacher, T. Gebauer, *Branchenreport: Elektroindustrie in Deutschland - Rahmenbedingungen für Beschäftigung und Interessenvertretung*, IG Metall, Frankfurt am Main, **2009**
- [3] K. Hecker (Organic Electronics Association), *Organic Electronics*, 2nd edition, VDMA, Frankfurt am Main, **2007**
- [4] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 578-580
- [5] N. Hall, *Chem. Commun.*, **2003**, 1-4
- [6] H. Shirakawa, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 2642-2648
- [7] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 2649-2659
- [8] A. J. Heeger, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 2660-2682
- [9] J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, *Adv. Polym. Sci.*, **1999**, *145*, 57-122
- [10] M. Rehan, *Chem. Unserer Zeit*, **2003**, *1*, 18-30
- [11] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker Inc., New York, **1998**
- [12] G. Schopf, G. Kößmehl, *Advances in Polymer Science: Polythiophenes – Electrically Conductive Polymers*, Springer, Berlin, **1997**
- [13] J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 711-738
- [14] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 481-494
- [15] S. Kirchmeyer, K. Reuter, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 2077-2088
- [16] J. Roncali, P. Blanchard, P. Frere, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 1589-1610
- [17] N. J. L. Guernion, W. Hayes, *Curr. Org. Chem.*, **2004**, *8*, 637-651
- [18] P. Bäuerle, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 879-886
- [19] S. Roth, *One Dimensional Metals – Physics and Materials Science*, VCH, Weinheim, **1995**

- [20] J. L. Bredas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.*, **1985**, *18*, 309-315
- [21] S. S. Zade, M. Bendikov, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 15839-15846
- [22] M. Banerjee, S. V. Lindman, R. Rathore, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 8070-8071
- [23] J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 173-206
- [24] S. Hotta, K. Waragai, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 896-908
- [25] G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16866-16881
- [26] R. D. McCullough, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 93-116
- [27] R. J. Waltmann, J. Bargon, *Can. J. Chem.*, **1986**, *64*, 76-95
- [28] J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1875-1893
- [29] E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, TU Braunschweig, DE 10140666
- [30] A. J. Downard, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, *206*, 147-152
- [31] A. R. Hillmann, E. F. Mallen, *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *220*, 351-367
- [32] L. Groenendaal, G. Zotti, P.-H. Aubert, S. M. Waybright, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 855-879
- [33] E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, *149*, 101-113
- [34] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 283-293
- [35] J. Heinze in *Encyclopedia of Electrochemistry* (ed. A. J. Bard, M. Stratmann), Volume 8 *Organic Electrochemistry* (ed. H. J. Schäfer), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**
- [36] J. Heinze in *Organic Electrochemistry* 4th edition (ed. H. Lund, O. Hammerich), Marcel Dekker Inc., New York, **2001**
- [37] J. F. Rusling, S. L. Suib, *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 922-930
- [38] J. Heinze, M. Dietrich, *Mat. Sci. Forum*, **1989**, *42*, 63-78
- [39] J. Heinze, A. Rasche, M. Pagels, B. Geschke, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 989-997
- [40] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 551-554
- [41] M. Grätzl, D. F. Hsu, A. M. Riley, J. Janata, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 5973-5981
- [42] B. Krische, M. Zagorska, *Synth. Met.*, **1989**, *28*, 263-268
- [43] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 904-912

- [44] R. D. McCullough, P. C. Ewbank in *Handbook of Conducting Polymers* (ed. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds), Marcel Dekker Inc., New York, **1998**
- [45] M. C. Galazzi, L. Castellani, R. A. Marin, G. Zerbi, *J. Polym. Sci. Part A*, **1993**, *31*, 3339-3349
- [46] T. J. Prosa, M. J. Winokur, J. Moulton, P. Smith, A. J. Heeger, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 4364-4372
- [47] R. D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4910-4911
- [48] S. Pal, S. Roy, A. K. Nandi, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 18332-18341
- [49] S. V. Meille, A. Farina, F. Bezzicheri, M. C. Gallazzi, *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 848-851
- [50] G. Daoust, M. Leclerc, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 455-459
- [51] G. Casalbore-Micle, N. Camaioni, M. C. Gallazzi, L. Albertin, A. M. Fichera, A. Geri, A. M. Giroto, *Synth. Met.*, **2002**, *125*, 307-311
- [52] G. Zotti, M. C. Gallazzi, G. Zerbi, S. V. Meille, *Synth. Met.*, **1995**, *73*, 217-225
- [53] E. Villa, E. Agosti, C. Castiglioni, M. C. Gallazzi, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 9461-9469
- [54] B. M. Medina, D. Wasserberg, S. C. J. Meskers, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, J. Gierschner, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 13282-13286
- [55] G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, P. J. Steel, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 882-889
- [56] K. Y. Jen, H. Eckhardt, T. R. Jow, L. W. Shacklette, R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 215-217
- [57] Y. Fu, R. L. Elsenbaumer, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **1995**, *217*, 315-316
- [58] Y. Fu, H. Cheng, R. L. Elsenbaumer, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 1720-1724
- [59] N. Ono, H. Okumura, T. Murashima, *Heteroat. Chem.*, **2001**, *12*, 414-417
- [60] P. Blanchard, P. Verlhac, L. Michaux, P. Frere, J. Roncali, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 1244-1255
- [61] I. Jestin, P. Frere, P. Blanchard, J. Roncali, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 942-945
- [62] N. Marcal, B. Laks, R. P. B. dos Santos, *Int. J. Quantum Chem.*, **2006**, *106*, 2723-2730
- [63] G. E. Collis, A. K. Burrell, S. M. Scott, D. L. Officer, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 8974-8983

- [64] A. K. Burrell, J. Chen, G. E. Collis, D. K. Grant, D. L. Officer, C. O. Too, G. G. Wallace, *Synth. Met.*, **2003**, *135-136*, 97-98
- [65] T. M. Clarke, K. C. Gordon, W. M. Kwok, D. L. Phillips, D. L. Officer, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 7696-7702
- [66] T. M. Clarke, K. C. Gordon, P. Wagner, D. L. Officer, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 2385-2397
- [67] J. Hou, L. Huo, C. He, C. Yang, Y. Li, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 594-603
- [68] J. Hou, C. Yang, C. He, Y. Li, *Chem. Commun.*, **2006**, 871-873
- [69] J. Hou, Z. Tan, Y. Yan, Y. He, C. Yang, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4911-4916
- [70] T. Yamamoto, W. Yamada, M. Takagi, K. Kizu, T. Maruyama, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 6620-6626
- [71] G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, A. Berlin, *Synth. Met.*, **1998**, *97*, 245-254
- [72] P. Bäuerle, J. Cremer, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 2696-2703
- [73] S. C. Ng, H. S. O. Chan, L. S. Leong, A. Sarkar, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1996**, *15*, 664-665
- [74] S. C. Ng, T.-T. Ong, H. S. O. Chan, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 2663-2669
- [75] J.-L. Wang, Z.-M. Tang, Q. Xiao, Q.-F. Zhou, Y. Ma, J. Pei, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 17-20
- [76] H. Meier, B. Mühlhölzer, A. Oehlhof, S. Theisinger, E. Kirsten, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 405-413
- [77] A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 1141-1276
- [78] M. O. Wolf, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 545-553
- [79] G. E. Collis, W. M. Campbell, D. L. Officer, A. K. Burrell, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, *3*, 2075-2084
- [80] T. Shimidzu, H. Segawa, F. Wu, N. Nakayama, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1995**, *92*, 121-127
- [81] H. Segawa, F. P. Wu, N. Nakayama, H. Maruyama, S. Sagisaka, N. Higuchi, M. Fujitsuka, T. Shimidzu, *Synth. Met.*, **1995**, *71*, 2151-2154
- [82] T. Shimidzu, *Synth. Met.*, **1996**, *81*, 235-241
- [83] H. Maruyama, H. Segawa, S. Sotoda, T. Sato, N. Kosai, S. Sagisaka, T. Shimidzu, K. Tanaka, *Synth. Met.*, **1998**, *96*, 141-149

- [84] C. O. Too, G. G. Wallace, A. K. Burrell, G.E. Collis, D. L. Officer, E. W. Boge, G. Brodie, E. J. Evans, *Synth. Met.*, **2001**, *123*, 53-60
- [85] C. O. Too, J. Chen, G. Wallace, D. L. Officer, M. W. Campbell, A. K. Burrell, E. G. Collis, US 20070295398 A1
- [86] M. Schäferling, P. Bäuerle, *Synth. Met.*, **1999**, *101*, 38-39
- [87] M. Schäferling, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 1132-1141
- [88] B. Ballarin, S. Masiero, R. Seeber, D. Tonelli, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, *449*, 173-180
- [89] B. Ballarin, R. Seeber, L. Tassi, D. Tonelli, *Synth. Met.*, **2000**, *114*, 279-285
- [90] Z. P. Chen, C. S. Duanmu, L. Xiao, *Wuhan Univ. J. Nat. Sci.*, **2004**, *9*, 503-508
- [91] F. Würthner, M. S. Vollmer, F. Effenberger, P. Emele, D. U. Meyer, H. Port, H. C. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 8090-8099
- [92] M. S. Vollmer, F. Würthner, F. Effenberger, P. Emele, D. U. Meyer, T. Stümpfig, H. Port, H. C. Wolf, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 260-269
- [93] G. Li, S. Bhosale, S. Tao, R. Guo, S. Bhosale, F. Li, Y. Zhang, T. Wang, J.-H. Fuhrhop, *Polymer*, **2005**, *46*, 5299-5307
- [94] M. Regehly, T. Wang, U. Siggel, J.-H. Fuhrhop, B. Röder, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 2526-2534
- [95] J. Ikemoto, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, M. Fujitsuka, O. Ito, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 309-311
- [96] F. Odobel, S. Suresh, E. Blart, Y. Nicolas, J.-P. Quintard, P. Janvier, J.-Y. le Questel, B. Illien, D. Rondeau, P. Richomme, T. Häupl, S. Wallin, L. Hammarström, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 3027-3046
- [97] T. E. O. Screen, I. M. Blake, L. H. Rees, W. Clegg, S. J. Borwick, H. L. Anderson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2002**, 320-329
- [98] D. P. Arnold, D. A. James, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 3460-3469
- [99] D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **2000**, *10*, 2537
- [100] Y. Sakurai, H.-S. Jung, T. Shimanouchi, T. Inoguchi, S. Morita, R. Kuboi, K. Natsukawa, *Sens. and Actuators B*, **2002**, *83*, 270-275
- [101] M. A. Rahman, P. Kumar, D.-S. Park, Y.-B. Shim, *Sensors*, **2008**, *8*, 118
- [102] D. W. Hatchett, M. Josowicz, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 746-769

- [103] J.-S. Huh, H. R. Hwang, J. G. Roh, D. D. Lee, J.-O. Lim, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2002**, 698, 95-100
- [104] R. A. Bissell, F. B. Li, P. Travers, K. Persaud, *7th International Symposium in Olfaction and Electronic Noses*, **2002**, Section 1, 23
- [105] M. de Witt, E. Vanneste, H. J. Geise, L. J. Nagels, *Sens. Actuators B*, **1998**, 50, 164-172
- [106] R. A. Bissel, K. C. Persaud, P. Travers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 3482-3490
- [107] M. C. Gallazzi, L. Tassoni, C. Bertarelli, G. Pioggia, F. di Francesco, E. Montoneri, *Sens. Actuators B*, **2003**, 88, 178-189
- [108] T. Hanawa, S. Kuwabata, H. Hashimoto, H. Yoneyama, *Synth. Met.*, **1989**, 30, 173-181
- [109] K. J. Albert, N. S. Lewis, C. L. Schauer, G. A. Sotzing, S. E. Stitzel, T. P. Vaid, D. R. Walt, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 2595
- [110] T. A. Ngyuen, J. N. Barisci, A. Partridge, G. G. Wallace, *Synth. Met.*, **2003**, 173, 1445-1446
- [111] G. Casalbore-Miceli, A. Zanelli, A. Geri, M. C. Gallazi, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2003**, 68, 1736-1744
- [112] P.-L. Vidal, B. Divisia-Blohorn, G. Bidan, J.-L. Hazemann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 1663-1673
- [113] T. J. Dingemans, N. S. Murthy, E. T. Samulski, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 8845-8860
- [114] U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 740-753
- [115] E. E. Sheina, S. M. Khersonsky, E. G. Jones, R. D. McCullough, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 3317-3319
- [116] C. Edler, J. M. J. Frechet, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 1879-1882
- [117] T. Yamazaki, Y. Murata, K. Komatsu, K. Furukawa, M. Morita, N. Maruyama, T. Yamao, S. Fujita, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 4865-4868
- [118] M. E. Schnute, M. M. Cudahy, R. J. Brideau, F. L. Homa, T. A. Hopkins, M. L. Knechtel, N. L. Oien, T. W. Pitts, R. A. Poorman, M. W. Wathen, J. L. Wieber, *J. Med. Chem.*, **2005**, 48, 5794-5804
- [119] J.-X. Zhang, P. Dubois, R. Jerome, *Synth. Commun.*, **1996**, 26, 3091-3095

- [120] B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 1391-1396
- [121] S. G. di Magno, V. S.-Y. Lin, M. J. Therien, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 5983-5993
- [122] A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, *32*, 2443-2445
- [123] D. P. Arnold, R. C. Bott, H. Eldridge, F. M. Elms, G. Smith, M. Zojaji, *Aust. J. Chem.*, **1997**, *50*, 495-503
- [124] R. P. Brinas, C. Brückner, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 4375-4381
- [125] M. Yeung, A. C. H. Ng, M. C. B. Drew, E. Vorpapel, E. M. Breitung, R. J. McMahon, D. K. P. Ng, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 7143-7150
- [126] O. B. Locos, D. P. Arnold, *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, *4*, 902-916
- [127] T. Morotti, M. Pizzotti, R. Ugo, S. Quici, M. Bruschi, P. Mussini, S. Righetto, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1743-1757
- [128] M. J. Plater, A. Aiken, G. Bourhill, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 2405-2413
- [129] N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, J. Sonoda, K. Ohkubo, T. Sato, H. Imahori, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 8834-8844
- [130] W. M. Campbell, D. L. Officer, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, US 2008/0283122 A1, **2008**
- [131] J. E. Falk, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam, **1964**
- [132] M. Gouterman in *The Porphyrins*, Volume III A (ed. D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**
- [133] B. Vaz, R. Alvarez, M. Nieto, A. I. Paniello, A. R. de Lera, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 7409-7412
- [134] D. Binder, C. R. Noe, W. Holzer, *Arch. Pharm.*, **1985**, *318*, 48-59
- [135] G. Koeckelberghs, M. Vangheluwe, K. van Doorselaere, E. Robijns, A. Persoons, T. Verbiest, *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, *27*, 1920-1925
- [136] M. Schnürch, M. Spina, A. F. Khan, M. D. Mihovilovic, P. Stanetty, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1046-1057
- [137] G. Jones, S. P. Stanforth in *Organic Reactions*, Vol. 49 (ed. L. A. Paquette), John Wiley & Sons, New York, **1997**, S. 132

- [138] P. R. Huddleston, J. M. Barker, B. Stickland, M. L. Wood, L. H. M. Guindi, *J. Chem. Res., Synop.*, **1988**, 240
- [139] K. Naganuma, H. Yokoi, US 2006/0293343A1, **2006**
- [140] N. Amishiro, S. Magamura, E. Kobayashi, A. Okamoto, K. Gomi, H. Saito, *Chem. Pharm. Bull.*, **1999**, 47, 1393-1403
- [141] T. Yasuda, J. Abe, T. Iyoda, T. Kawai, *Chem. Lett.*, **2001**, 30, 812-813
- [142] T. Kawai, Y. Shida, H. Yoshida, J. Abe, T. Iyoda, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 190, 33-43
- [143] P. Leriche, P. Blanchard, P. Frere, E. Levillain, G. Mabon, J. Roncali, *Chem. Commun.*, **2006**, 275-277
- [144] K.-Y. A. Jen, R. L. Elsenbaumer, L. W. Shacklette, US 5068060, **1991**
- [145] H. Cheng, R. L. Elsenbaumer, *Polym. Mater. Sc. Eng.*, **1995**, 72, 400-401
- [146] A. Carpita, A. Lessi, R. Rossi, *Synthesis*, **1984**, 571-572
- [147] W. J. Archer, R. Cook, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1983**, 813-819
- [148] M. Fuji, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Synth. Met.*, **1993**, 56, 2136-2139
- [149] K. Starcevic, D. W. Boykin, G. Karminski-Zamola, *Heteroat. Chem.*, **2003**, 14, 218-222
- [150] J. Nakayama, T. Fujimori, *Heterocycles*, **1991**, 32, 991-1002
- [151] W. Hinz, R. A. Jones, T. Anderson, *Synthesis*, **1986**, 620-623
- [152] R. M. Kellogg, M. B. Groen, H. Wynberg, *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 3093-3100
- [153] J.-P. Montheard, J.-C. Dubois, *J. Heterocycl. Chem.*, **1985**, 22, 719-720
- [154] E. G. A. Notaras, N. T. Lucas, M. G. Humphrey, A. C. Willis, A. D. Rae, *Organometallics*, **2003**, 22, 3659-3670
- [155] J. W. Buchler, C. Dreher, G. Herget, *Liebigs Ann. Chem.*, **1988**, 43-54
- [156] F. C. Krebs, H. Spanggaard, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2005**, 88, 363-375
- [157] J. Rochford, S. Botchway, J. J. McGarvey, A. D. Rooney, M. T. Pryce, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 11611-11618
- [158] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.*, **1961**, 6, 138-163
- [159] R. J. Abraham. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1974**, 204-211
- [160] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 162, 165-169

- [161] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 5829-5835
- [162] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098-3100
- [163] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785-789
- [164] A. Baba, R. C. Advincula, W. Knoll in *Novel Methods to Study Interfacial Layers* (ed. D. Möbius, R. Miller), Elsevier Sciences B. V., Amsterdam, **2001**, 55-70
- [165] J. Kankare, J. Lukkari, P. Pasanen, R. Sillanpää, H. Laine, K. Harmaa, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 4327-4334
- [166] M. Onoda, H. Nakayama, S. Morita, K. Yoshino, *J. Appl. Phys.*, **1993**, *73*, 2859-2865
- [167] T. P. Bender, J. F. Graham, J. M. Duff, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 4105-4111
- [168] A. Rosa, G. Ricciardi, E. J. Baerends, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 5180-8190
- [169] C. Brückner, P. C. D. Foss, J. O. Sullivan, R. Pelto, M. Zeller, R. R. Birge, G. Crundwell, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, 2402-2412
- [170] B. Purushotaman, B. Varghese, P. Bhyrappa, *Acta. Cryst.*, **2001**, *C57*, 252-253
- [171] Y. Diskin-Posner, S. Balasubramanian, G. K. Patra, I. Goldberg, *Acta. Cryst.*, **2001**, *E57*, m346-m348
- [172] P. Bhyrappa, P. Bhavana, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *349*, 399-404
- [173] D. F. Marsh, L. M. Mink, *J. Chem. Ed.*, **1996**, *73*, 1188-1190
- [174] P. J. Spellane, M. Gouterman, A. Antipas, S. Kim, Y. C. Liu, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 386-391
- [175] S. G. DiMagno, V. S.-Y. Lin, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 2513-2515
- [176] M.-C. Kuo, L.-A. Li, W.-N. Yen, S.-S. Lo, C.-W. Lee, C.-Y. Yeh, *Dalton Trans.*, **2007**, 1433-1439
- [177] F. Goldoni, D. Iarossi, A. Mucci, L. Schenetti, *J. Heterocycl. Chem.*, **1997**, *34*, 1801-1804
- [178] I. F. Perepichka, S. Roquet, P. Leriche, J.-M. Raimundo, P. Frere, J. Roncali, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 2960-2966
- [179] M. D. Imisides, R. John, P. J. Riley, G. G. Wallace, *Electroanalysis*, **1991**, *3*, 879-889
- [180] E. C. M. Hermans, *Sens. Actuators*, **1984**, *5*, 181-186
- [181] P. Montmeat, S. Madonia, E. Pasquinet, L. Hairault, C. P. Gros, J.-M. Barbe, R. Guillard, *IEEE Sens. J.*, **2005**, *5*, 610-615

-
- [182] V. Ryabova, A. Schulte, T. Erichsen, W. Schuhmann, *Analyst*, **2005**, *130*, 1245-1252
- [183] S. Tao, G. Li, H. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 4521-4528
- [184] D. Rondeau, F. Rogalewicz, G. Ohanessian, E. Levillain, F. Odobel, P. Richomme, *J. Mass Spectrom.*, **2005**, *40*, 628-635

